

# THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3<sup>e</sup> Cycle)  
DE CHIMIE

(Physicochimie appliquée au génie chimique)

PAR

Gilbert JEANDOT  
Maître es-Sciences

---

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES PLATRES DE SEMIHYDRATE EN PRÉSENCE DE MODIFICATEURS DE PRISE

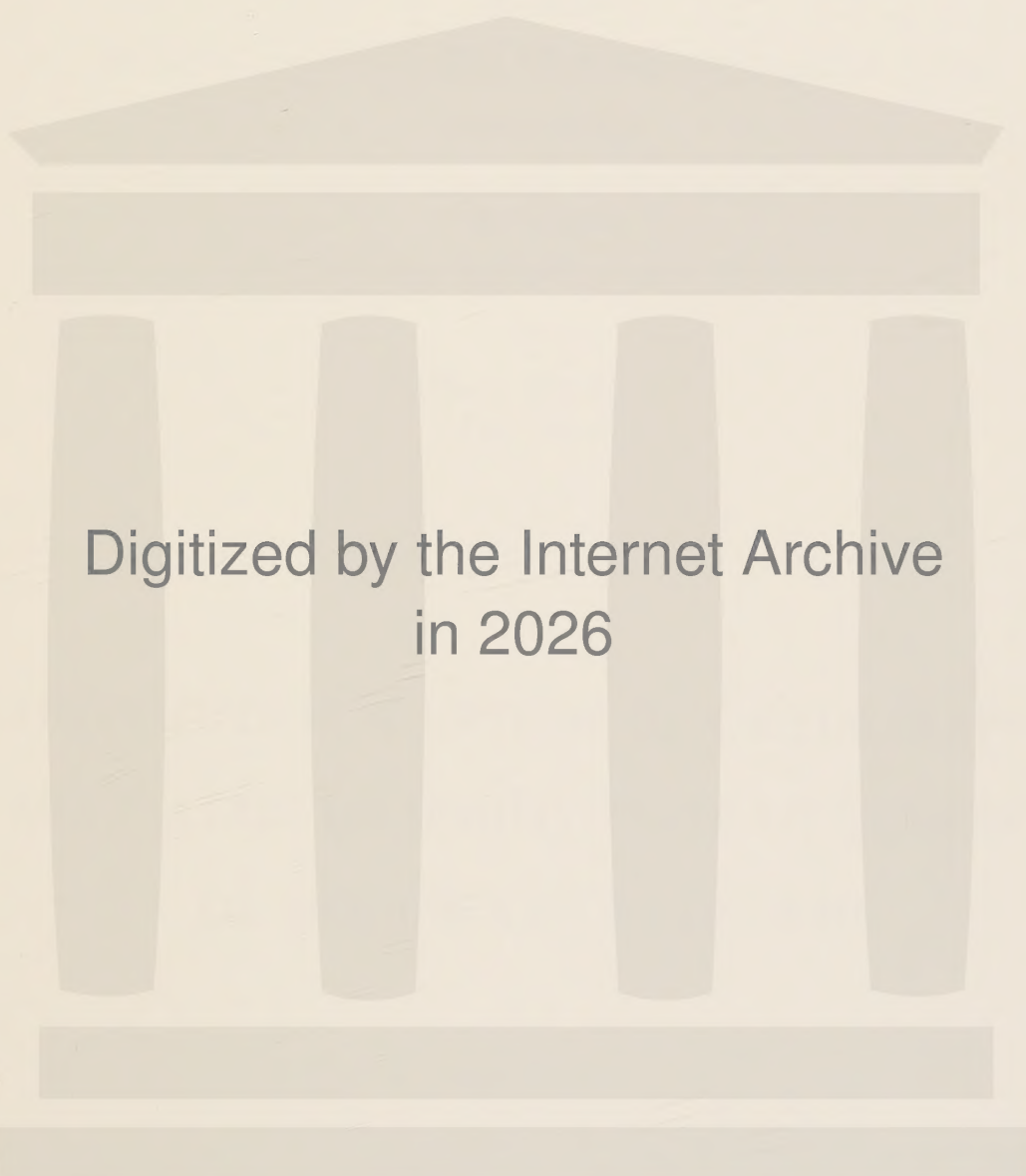
---

Soutenue le 19 décembre 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD      Président

S. TEICHNER  
M. MURAT  
P. BARRIAC      } Examineurs





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41552613\\_0031](https://archive.org/details/IA41552613_0031)



# THÈSE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3<sup>e</sup> Cycle)  
DE CHIMIE

(Physicochimie appliquée au génie chimique)

PAR

Gilbert JEANDOT

Maître es-Sciences

---

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES PLATRES DE SEMIHYDRATE EN PRÉSENCE DE MODIFICATEURS DE PRISE

---

Soutenue le 19 décembre 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD

Président

S. TEICHNER

M. MURAT

P. BARRIAC

} Examineurs



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINÉ, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

| <u>UNITES</u>                             | <u>DIRECTEURS</u>                            |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| U.E.R. médicale Grande-Blanche            | M. le Professeur D. GERMAIN                  |
| U.E.R. médicale Alexis-Carrel             | M. le Professeur C. GIROD                    |
| U.E.R. médicale LYON-Nord                 | M. le Professeur A. BERTOYE                  |
| U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest            | M. le Professeur L. TOLOT                    |
| U.E.R. des Sciences pharmaceutiques       | M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé   |
| U.E.R. des Techniques de Réadaptation     | M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN             |
| U.E.R. de Biologie humaine                | M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé |
| U.E.R. d'Education physique et sportive   | M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.               |
| U.E.R. des Sciences odontologiques        | M. R. VINCENT                                |
| U.E.R. de Mathématiques                   | M. le Doyen J. BRACONNIER                    |
| U.E.R. de Physique                        | M. le Professeur M. DUFAY                    |
| U.E.R. de Chimie et Biochimie             | Mlle le Professeur D. GAUTHERON              |
| U.E.R. des Sciences de la Nature          | M. le Professeur L. DAVID                    |
| U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie | M. le Professeur R. FONTANGES                |
| U.E.R. de Physique Nucléaire              | M. le Professeur A. SARAZIN                  |
| U.E.R. de Mécanique                       | M. le Professeur J. MATHIEU                  |
| Observatoire                              | M. le Professeur J. H. BIGAY                 |
| Institut Universitaire de Technologie 1   | M. le Professeur B. POUYET                   |
| Institut Universitaire de Technologie 2   | M. J. GALLET                                 |

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE



## AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Université Claude Bernard, LYON I, dans le laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique dirigé par Monsieur le Professeur Charles EYRAUD. Qu'il me permette de lui exprimer ma très vive reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long des quatre années passées au sein de son équipe, tant pour la préparation de mon D.E.S.T. que pour celle de mon doctorat, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je suis heureux d'adresser ici mes vifs remerciements à Monsieur M. MURAT, maître de recherche au C.N.R.S., qui a participé activement à l'ensemble de ce travail, m'apportant à la fois ses conseils précieux et son aide amicale.

Que Monsieur le Professeur S. TEICHNER trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'être membre de ce jury.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui matériel de la Société des Plâtrières de France, que je remercie en la personne de son Président, Monsieur RIEU, et du Directeur de son laboratoire de recherche, Monsieur P. BARRIAC, qui a suivi mes recherches avec intérêt et accepté de faire partie du jury.

Que Messieurs ASTRUC et POUJARDIEU de la Société CAMECA et Mademoiselle BONNY du laboratoire de Physique du Solide dirigé par Monsieur le Professeur UZAN, soient assurés de ma reconnaissance pour le soin avec lequel ils ont réalisé les photographies présentées dans ce mémoire.

Je tiens à exprimer mon amicale sympathie à tous mes camarades de laboratoire.



## INTRODUCTION

---

Le sulfate de calcium existe naturellement sous la forme d'un dihydrate,  $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , appelé gypse. La déshydratation de ce gypse par divers procédés industriels conduit à un semihydrate,  $\text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ . Ce matériau, en présence d'eau, tend à retrouver son degré d'hydratation initial par un processus que l'on appelle la prise du plâtre.

Des chercheurs de renom tels LAVOISIER et LE CHÂTELIER se sont intéressés à la prise du plâtre et sont à l'origine du mécanisme actuellement admis, basé sur la différence de solubilités des deux hydrates.

Ce processus de dissolution-cristallisation s'est opposé durant de nombreuses années à une théorie dite "colloïdale" selon laquelle la prise initiale du plâtre, correspondant à l'épaississement de la pâte, mettait en cause la formation intermédiaire d'un gel.

Nous appuyant sur les bases énoncées par LE CHÂTELIER et consolidées par de nombreux chercheurs, nous avons essayé de montrer l'intérêt que peuvent présenter certaines méthodes d'investigation déjà largement utilisées comme la calorimétrie pseudoadiabatique, ou peu employées comme l'analyse chimique et la microscopie électronique à balayage, dans la recherche d'une meilleure compréhension du mécanisme de la prise du plâtre.

Le choix des modificateurs de prise que nous avons utilisés nous a été dicté par les problèmes pratiques qui se posent dans l'industrie plâtrière. C'est le cas en particulier pour les phosphates et les protéines dégradées.



## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### A - MECANISME DE LA PRISE

En 1768, dans son mémoire intitulé "Analyse du gypse", LAVOISIER (1) écrit : "L'endurcissement du plâtre avec l'eau n'est autre chose qu'une véritable cristallisation : la pierre spéculaire, privée de son eau par le feu, la reprend avec avidité et recristallise de nouveau en formant une masse dont la dureté surpasse celle de la plupart de nos pierres".

Le mécanisme de la prise du plâtre décrit par LAVOISIER restait malgré tout une énigme que de nombreux chercheurs ont tenté d'élucider au cours de ce dernier siècle, sans toutefois y parvenir de manière absolue. Ils sont divisés en deux groupes, à savoir les défenseurs de la théorie dite "colloïdale" et ceux pour qui la prise du plâtre suit un processus dit "de cristallisation".

La seconde de ces deux théories est la plus ancienne et apparaît en 1887 comme la conclusion des travaux de LE CHATELIER (2), inspirés de la constatation expérimentale de MARIGNAC (3) à savoir que le gypse cristallisait dans une solution de semihydrate saturée. LE CHATELIER distingue trois étapes successives :

- "un phénomène chimique d'hydratation",
- un phénomène physique de cristallisation,
- un phénomène mécanique de durcissement.

La réaction chimique s'effectue selon l'équation donnée par LAVOISIER :



Le processus physique de cristallisation s'explique en considérant que le

gypse étant moins soluble que le semihydrate, une solution saturée de semihydrate est sursaturée par rapport au dihydrate. Le gypse précipite donc, ce qui permet à la solution de dissoudre une nouvelle quantité de semihydrate. Afin d'étayer sa théorie de dissolution-cristallisation, LE CHÂTELIER suit l'hydratation au microscope et constate que de fines aiguilles de gypse se forment au sein d'espaces remplis d'eau.

C'est en 1909 que cette théorie fut mise en doute pour la première fois. Nous examinerons dans un premier temps les arguments avancés par les tenants de la théorie colloïdale. Le second paragraphe sera consacré aux conclusions des travaux entrepris par les défenseurs de la théorie de cristallisation, généralement admise à l'heure actuelle.

#### 1°/ Théorie colloïdale

De nombreux auteurs ont prétendu que la prise initiale du plâtre suivait un processus colloïdal, cela parce que l'épaississement de la pâte a lieu avant la montée rapide en température et que, de ce fait, la prise initiale n'était pas due à la cristallisation du gypse.

MICHAELIS (4) le premier, présenta une théorie colloïdale sur le durcissement des ciments. Il a semblé probable, à l'époque, qu'une telle théorie pouvait s'appliquer à la prise du plâtre. Quelques années plus tard, CAVAZZI (5) prépare un gel à partir du gypse par précipitation d'une solution aqueuse par l'alcool, et ROHLAND (6) suggère que l'eau est absorbée par le semihydrate sous une "forme colloïdale".

TRAUBE (7), en accord avec les constatations de CAVAZZI, montre que l'on peut considérer la prise du plâtre comme un processus colloïdal, qui repose sur la formation intermédiaire de gel. En ajoutant des acides, des ions jouant le rôle d'accélérateurs ou de retardateurs, il est arrivé à des résultats qui coïncident avec ceux observés dans d'autres processus colloïdaux tels que la gélification et la floculation.

En 1926, NEVILLE (8) affirme que l'épaississement de la pâte n'est pas dû à une appréciable cristallisation du dihydrate. La prise selon lui se fait en deux temps :

- Mise en contact chimique des réactifs par adsorption de l'eau, favorisée par la structure cristalline poreuse du semihydrate, donc son énorme surface, et accompagnée d'une contraction de volume de la suspension et d'une faible augmentation de température ;

- Réaction chimique exothermique entre les deux réactifs, accompagnée d'une forte élévation de température.

Après examen de l'influence de modificateurs sur la prise, NEVILLE conclut que l'effet de l'accélérateur n'est pas dû à l'augmentation de la solubilité du semihydrate, mais à la nature colloïdale du mélange. Par contre le retardateur empêcherait la formation de gel. Dans ce cas, il admet que le processus de prise est la dissolution, hydratation, cristallisation.

BAYKOFF (9) considère que le phénomène de la prise est plus complexe que celui décrit par LE CHÂTELIER et envisage trois étapes :

- La dissolution, pendant laquelle la liqueur se sature progressivement des divers éléments solubles.

- La colloïdation, pendant laquelle tous les produits de la réaction chimique se forment à l'état colloïdal. Elle correspond au début de la prise.

- La cristallisation, pendant laquelle les gels se transforment en agrégats de gros cristaux. C'est la période de durcissement.

Il faut noter que les expériences de BAYKOFF portaient sur des solutions très diluées (5 à 10 g de semihydrate dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau) et agitées vivement. Il n'est pas évident que le phénomène décrit par lui soit valable pour un plâtre gâché dans les proportions normales de son utilisation.

C'est sur des solutions encore plus diluées (2 à 5 %) que OSTWALD et WOLSKI (10) effectuent des mesures de viscosité et considèrent que l'augmentation de viscosité coïncide avec le progrès de la réaction. Ils comparent leurs résultats à ceux obtenus avec la gélatine et concluent à

un processus colloïdal.

En 1927, BUDNIKOFF (11) démontre, par des mesures thermométriques, que la période d'induction est celle pendant laquelle un gel se forme par adsorption d'eau à la surface des particules de semihydrate et empêche la réaction chimique de se produire. Les propriétés inhibitrices de ce gel seraient fonction des adjuvants. La période d'induction se terminerai t par la cristallisation de ce gel.

Après une longue période qui n'a vu aucune publication étayer la théorie colloïdale, H. C. FISCHER (12), en 1953, définit un mécanisme de la prise du plâtre en quatre étapes :

- L'eau est adsorbée sur le semihydrate par les forces résiduelles inhérentes à sa structure cristalline.
- L'eau entre dans les fins capillaires du semihydrate et s'y maintient à l'état physisorbé. Il en résulte une structure de gel qui correspond à la prise initiale.
- Un gonflement se produit et l'eau pénètre dans les espaces intermoléculaires ou interioniques.
- Graduellement, l'eau passe de l'état physisorbé à l'état chimisorbé, entraînant l'hydratation, qu'accompagnent une forte élévation de température et la formation de cristaux de gypse. Ces cristaux grossissent et s'entremêlent pour former une masse compacte qui détermine la prise finale.

Le processus envisagé par FISCHER s'appuie sur les résultats de trois expériences. Tout d'abord, comme nombre de ses prédécesseurs, il montre l'influence de différents ions et produits organiques sur la durée de la période d'induction : l'addition d'une petite quantité de cations accélère la prise en favorisant la lyosorption et la gélation, alors que l'addition de substances capillairement actives (agents dispersants) provoque la concentration de celles-ci à l'interface semihydrate-eau et inhibe la lyosorption. Ensuite, FISCHER remarque que les vibrations mécaniques accélèrent la prise par un renouvellement constant à l'interface, c'est-à-dire un empêchement à la formation de la couche de gel. Enfin, il montre, par analyse

thermique différentielle, qu'il ne se forme pas de gypse pendant la période initiale de la prise et que l'eau physisorbée se volatilise aux environs de 95° C.

Ces derniers résultats sont sujets à des interprétations différentes. En effet, R. PIECE (13) soutient que l'examen attentif des courbes d'analyse thermique différentielle de FISCHER ne laisse nullement conclure à l'inexistence du gypse dans la phase initiale de la prise, car la réaction endothermique qui, selon ce dernier, correspond à la volatilisation de l'eau physisorbée, peut parfaitement correspondre à la déshydratation du gypse. Cette dernière affirmation est en accord avec les résultats de D. A. POWELL (14) qui a prouvé l'existence de gypse pendant la prise initiale, par A.T.D., A. T. G. et rayons X.

E. EIPeltauer (15) en 1961, dans un exposé intitulé "Les réaction topochimiques lors de l'hydratation du plâtre", affirme que la réaction ne s'opère pas entièrement selon la théorie de LE CHATELIER, mais qu'au contraire une grande partie de cette réaction est de nature topochimique. Il prépare un cristal de semihydrate à partir de gypse cristallisé (Marienglas) qu'il déshydrate en étuve à 115 - 120° C. Puis, il observe au microscope l'hydratation de ce cristal et constate qu'elle se produit sans qu'il y ait eu passage par la phase solution. Le progrès de la réaction à partir des bords du cristal se ferait de manière isotrope et l'aptitude de la zone en transformation à fixer le rouge Congo mais non le bleu de méthylène prouverait que celle-ci est de nature colloïdale.

Enfin, nous terminerons ce premier paragraphe en examinant la théorie de HANSEN (16), publiée en 1963. HANSEN considère qu'aucun auteur n'a pu donner jusqu'à présent une interprétation satisfaisante du mécanisme de la prise et du durcissement du plâtre du fait de la lacune qui existe dans l'explication de la formation, à partir du semihydrate ou de l'anhydrite, d'une solution d'où le gypse précipite. HANSEN propose une théorie originale qui mérite d'être examinée en détail. Elle repose sur une réaction du type solide - liquide ; les ions  $H^+$  et  $OH^-$  entrent dans le réseau cristallin du semihydrate pour former le dihydrate. Dans le cas de

particules ultrafines de semihydrate la pénétration des ions jusqu'au centre est facile et celles-ci se convertissent immédiatement en gypse. Par contre les plus grosses particules se recouvrent d'une couche d'hydrate qui empêche la pénétration des ions  $H^+$  et  $OH^-$  et qui est la cause de la période d'induction. Quand elle atteint une épaisseur critique, cette couche se rompt du fait du grand volume moléculaire du gypse et donne naissance à des cristallites. Cette rupture est la source de germes de cristallisation et d'une nouvelle surface de semihydrate. Ce gypse, formé dans les premiers temps de la réaction, est appelé arbitrairement GA, initiales probables de gypse amorphe, afin, signale l'auteur, "d'éviter d'indiquer si ces fragments ont la structure du gypse". Le GA se dissout rapidement pour donner une solution saturée par rapport aux cristallites de GA. La structure de ces cristallites évolue vers celle des cristaux de gypse bien formés dont la solubilité est plus faible. De ce fait la taille des cristaux de gypse augmente en même temps que la vitesse de dissolution du GA jusqu'à ce que ce dernier se dissolve au fur et à mesure de sa formation. A ce stade, la vitesse est contrôlée par la réaction du semihydrate avec l'eau.

HANSEN conclut en disant que les partisans de la théorie colloïdale sont plus proches de la vérité car il semble indiscutable que le semihydrate ne se dissout pas directement mais qu'il se forme un dihydrate colloïdal qui se dissout pour former une solution dans laquelle des cristaux macroscopiques de gypse croissent.

La théorie de HANSEN a été discutée en 1964 par SCHILLER et RIDGE (17) tous deux défenseurs de la théorie cristalline. Le premier, bien qu'il mette en doute certaines affirmations de HANSEN, constate que l'idée du GA est intéressante et permet des hypothèses plus avancées dans la théorie traditionnelle amorcée par BUDNIKOFF. Il pense néanmoins qu'il y a lieu de s'en tenir à la théorie plus simple et plus claire préconisée en premier par LE CHATELIER. RIDGE considère que le processus décrit par HANSEN est une reformulation de la théorie qu'il a lui-même émise (18) (19) (20) et que l'idée du GA n'est pas très claire.

## 2° / Théorie de la cristallisation

Des investigations visant à démontrer la véracité des hypothèses avancées par LE CHATELIER se sont poursuivies parallèlement à celles citées précédemment.

En 1926, CHASSEVENT (21) démontre, par des mesures de conductibilité électrique, que le gypse résulte de la cristallisation de solutions sursaturées en gypse par rapport au semihydrate et que la période d'induction est due au manque de germes de cristallisation et non à l'existence d'un gel transitoire.

WEISER et MORELAND (22) examinent le "gel" préparé par BAYKOFF (5 à 10 g de semihydrate dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau) et constatent qu'il perd de sa rigidité par une faible agitation. Un examen microscopique montra que le gel présumé était en fait constitué de cristaux en forme d'aiguilles et qu'il devait être considéré comme un feutre de cristaux, le terme de gel devant s'appliquer aux systèmes formés de particules ultramicroscopiques.

De plus, le fait que la prise s'accélère par des germes introduits sous forme de gypse pulvérisé n'est pas conciliable avec l'idée d'un complexe d'adsorption de nature colloïdale.

Il semble que la première étude sérieuse faite en microscopie optique et électronique ait été réalisée en 1952 par CUNNINGHAM, DUNHAM et ANTES (23). Il ressort de leurs travaux que :

- La prise du plâtre s'effectue par un processus de solution-recristallisation.
- Bien que leur taille puisse varier, le même type de cristaux est formé selon que l'on opère en solution diluée ou sur pâte normale.
- L'addition d'accélérateurs ou de retardateurs affecte la vitesse de dissolution du semihydrate.
- Aucun indice ne laisse supposer la formation d'une phase colloïdale.

CUNNINGHAM et ses collaborateurs trouvent dans le gel de CAVAZZI des microcristaux de gypse bien formés de dimensions inférieures à 100  $\mu$ .

L'absence d'un état colloïdal a aussi été démontrée par analyse aux rayons X par BECHERER et FIEDLER (24) qui n'admettent pas pour autant un mécanisme de cristallisation puisqu'ils prétendent que le durcissement initial est dû à une agglomération des grains de semihydrate sous l'effet de forces capillaires.

Les rayons X, ainsi que l'A.T.D. et l'A.T.G. ont permis à POWELL (14) de montrer qu'il y a formation de dihydrate pendant la prise initiale (jusqu'à 8 %). La légère augmentation de température pendant cette période, attribuée par NEVILLE à la chaleur de mouillage, correspond, selon POWELL, à l'hydratation d'une faible quantité de semihydrate.

En 1955, une méthode originale a été utilisée par deux Canadiens, BIRSS et THORVALDSON (25) pour démontrer que la transformation du semihydrate en dihydrate ne pouvait avoir lieu sans que le solide passe en solution. Ces deux chercheurs ont utilisé du semihydrate marqué au calcium-45 et au soufre-35 et mesuré la quantité d'isotope radioactif présent dans la solution et dans les phases solides. Ils ont ainsi prouvé qu'une mise en solution précède la formation du gypse et que la solution reste sursaturée par rapport au dihydrate pendant la durée de la transformation.

En Australie, depuis 1958, M. J. RIDGE et ses collaborateurs s'intéressent à l'hydratation du sulfate de calcium et ont publié un certain nombre de résultats intéressants se rapportant à la croissance cristalline pendant la prise (26) (examen microscopique directe sur un plâtre gâché à 70 %), à l'influence de la température sur la structure des produits (27), et la vitesse de prise (28), et au rôle joué par l'addition d'accélérateurs et de retardateurs (29). Ces résultats sont, pour RIDGE et ses collaborateurs, la preuve formelle que le processus de prise du plâtre est celui avancé en 1887 par LE CHATELIER.

SCHILLER (30) a tenté d'interpréter mathématiquement les phénomènes de dissolution et de cristallisation en considérant que le processus d'hydratation est déterminé par les trois considérations suivantes :

- Conservation de la masse,
- Diffusion des ions calcium et sulfate,
- Relation entre la masse déposée sur les nouvelles particules et leur vitesse de croissance.

En faisant intervenir une dizaine de variables, SCHILLER arrive à une équation très complexe donnant le temps au bout duquel une certaine fraction de la masse initiale a été transformée en dihydrate.

Nous terminerons ce paragraphe en mentionnant les récents travaux de MAGNAN (31). Cet auteur suggère la formation de faux hydrates métastables qui viennent recouvrir le semihydrate dans les premiers instants de la prise. Durant la période d'induction, ces faux hydrates tendent à se stabiliser par un arrangement cristallin qui conduit à la formation d'hydrates (thermodynamiquement stables) pouvant alors servir de germes de cristallisation.

## B - ACTION DES MODIFICATEURS DE PRISE

La majorité des chercheurs cités précédemment a étudié, de près ou de loin, l'action de diverses substances modifiant l'hydratation. L'évolution des systèmes sulfate de calcium - eau est en effet très sensiblement influencée en présence de ces substances.

Signalons que tous les auteurs sont d'accord sur le fait que l'influence des modificateurs sur le temps de prise et les propriétés mécaniques d'un plâtre dépendra avant tout de l'origine du gypse dont il est issu.

Les nombreux travaux de RIDGE et l'étude bibliographique de PICHERIT (32) nous permettent d'envisager l'action des modificateurs sous plusieurs formes.

Ils peuvent modifier la vitesse de dissolution du semihydrate. ROHLAND (33) dès 1908, écrit que toute substance qui augmente la solubilité du sulfate de calcium accélère la prise alors que toute substance qui décroît

cette solubilité sera un retardateur. Plus tard, NEVILLE démontre l'absence de relation entre ces deux faits, et, farouche partisan de la théorie colloïdale, affirme que l'effet de l'accélérateur est dû à la nature colloïdale du mélange plâtre + eau et que, par contre, les retardateurs empêchent la formation de gel.

RIDGE et coll. (34) ont étudié l'accélération de la prise du plâtre provoquée par l'addition de sels neutres et montrent qu'ils agissent en premier lieu sur la vitesse de dissolution du semihydrate et ne semblent pas accroître la densité en nombre de germes de cristallisation.

Les modificateurs de prise peuvent aussi agir sur la vitesse de croissance des cristaux de gypse. RIDGE et HILL (19) assimilent une pâte de plâtre et d'eau à une solution supersaturée de sulfate de calciumensemencée de germes dont la densité dépend de l'origine. Dans la solution, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  diffusent vers les germes, qui peuvent être des petits cristaux de dihydrate, des zones accidentées sur les faces des cristaux de semihydrate, des points d'émergence des lignes de dislocation, etc.... Ainsi, de petites quantités d'albumine agissent comme poison pour les germes de nucléation (29) alors que certains modificateurs (35) jouent des rôles de catalyseurs et provoquent la formation de germes cristallins.

Les différences de morphologie cristalline observées pour chaque modificateur s'expliquent par la gêne de la croissance des cristaux provoquée par le blocage de certaines faces.

Une classification des retardateurs a été faite par GRAF et RAUSH (36). Ils sont divisés en trois groupes :

- Les substances organiques, à poids moléculaire élevé, qui jouent le rôle de colloïdes protecteurs ;
- Les substances qui décroissent la solubilité du semihydrate ;
- Celles qui modifient la structure cristallographique du produit.

Cette classification est évidemment très schématique car presque tous les retardateurs modifient l'habitus cristallin du gypse.

Les accélérateurs sont surtout des substances minérales. RIDGE (18) distingue ceux qui raccourcissent la période d'induction (période pendant laquelle l'élévation de température est faible) sans modifier la vitesse de cristallisation, et ceux qui réduisent la période d'induction et augmentent en même temps la vitesse de cristallisation.



## CHAPITRE II

### METHODES EXPERIMENTALES

#### A - MESURE DES EFFETS THERMIQUES

La mesure des dégagements de chaleur associés à l'hydratation des sulfates de calcium peut être réalisée de différentes manières selon le but poursuivi.

Dans cette étude, nous n'avons pas cherché à obtenir des valeurs utilisables pour les calculs thermodynamiques, mais à employer une méthode simple et efficace permettant de caractériser un matériau et d'étudier sa réactivité vis-à-vis de l'eau dans les conditions usuelles d'emploi et son comportement en présence de modificateurs de prise.

Les effets thermiques associés à l'hydratation des sulfates de calcium sont étudiés par calorimétrie pseudo-adiabatique et adiabatique.

#### 1° / Rappels

De nombreux auteurs, dont ceux cités dans le premier chapitre, ont enregistré les courbes d'élévation de température qui accompagne la prise des plâtres, en régime adiabatique ou pseudo-adiabatique. Pendant longtemps, elles ont été tracées point par point à l'aide de thermomètres à mercure. De nos jours, l'utilisation de thermocouples et de millivolt-mètres électroniques permet un enregistrement continu.

Toutes les méthodes proposées reposent sur le même principe. Elles diffèrent par le poids de solide utilisé, fonction du calorimètre, et par le rapport  $\frac{\text{eau}}{\text{plâtre}}$ .

Le plâtre est gâché pendant un temps déterminé (1 à 2 minutes) et dans des conditions reproductibles. Il est ensuite placé dans l'enceinte calorifugée.

Le fait d'introduire la pâte après gâchage fait généralement disparaître l'élévation de température correspondant à la chaleur de mouillage ou à l'hydratation quasi-instantanée de l'anhydrite soluble éventuellement présente dans le matériau.

Les courbes  $\Delta T = f(t)$  ont la forme d'une sigmoïde avec présence ou non d'une période d'induction pendant laquelle l'élévation de température reste très faible.

Après le maximum, correspondant à la fin de la prise, la chute de la température est variable suivant la qualité de la calorifugation de l'appareillage.

## 2°/ Appareils et méthodes utilisés dans cette étude

### a - Calorimètre pseudo-adiabatique

Il est constitué d'une enceinte et d'un bouchon en polystyrène (figure 1). Pour faciliter le démoulage, la suspension est versée dans un récipient en caoutchouc mince qui épouse parfaitement l'enceinte. Un thermocouple chromel-alumel plonge dans la suspension. Il est relié à un enregistreur MECI ; sa soudure froide est maintenue dans la glace fondante. Les expériences sont faites sur 300 grammes de semihydrate.

On note, sur les thermogrammes, une baisse de température relativement rapide après le maximum.

### b - Calorimètre adiabatique

En réalité, ce calorimètre n'est pas parfaitement adiabatique car les pertes thermiques, bien que considérablement réduites, ne sont pas supprimées.

L'enceinte réactionnelle comporte deux vases Dewar concentriques séparés par un remplissage de flocons de polystyrène (Figure 2). Un bouchon

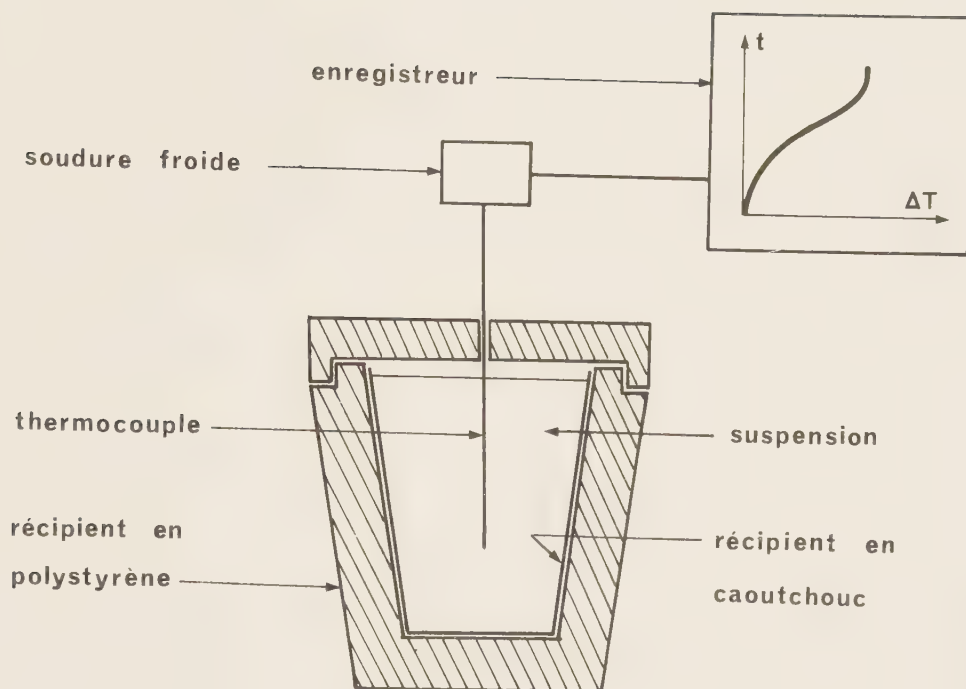


Figure 1 - Calorimètre pseudo-adiabatique.

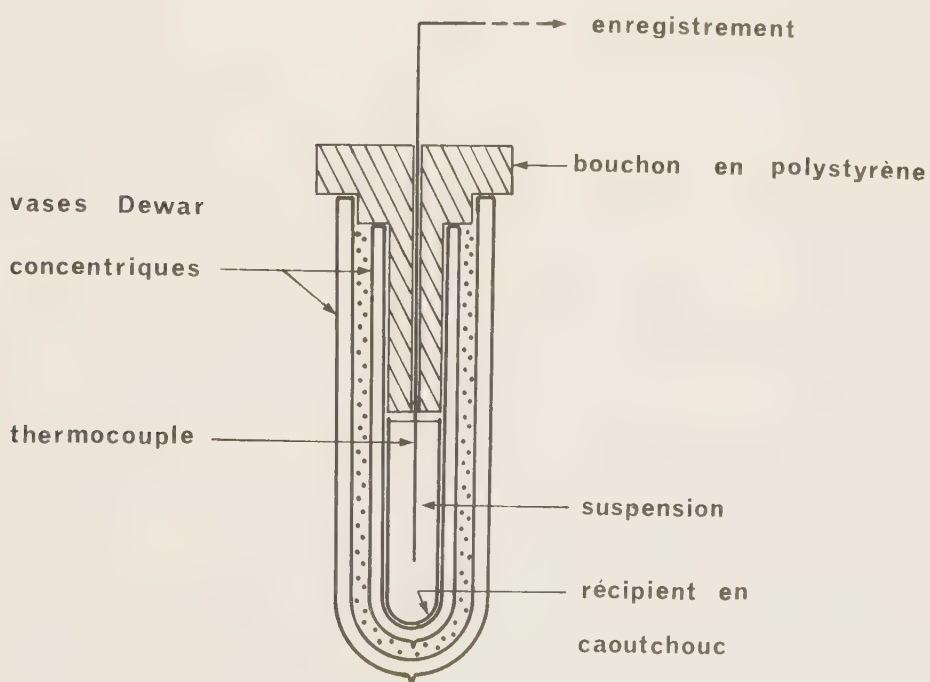


Figure 2 - Calorimètre adiabatique.

de même matière et de dimensions importantes limite les pertes vers la partie supérieure. La suspension n'occupe que la demi-hauteur du vase Dewar interne.

On opère sur un poids de semihydrate de 40 grammes seulement.

#### Remarques

- Dans toutes les expériences, le rapport liquide/solide (ou taux de gâchage) est le même et égal à 0,6.
- Nos enregistrements commencent trois minutes après la mise en contact du semihydrate et de l'eau.
- Nous avons constaté que, quel que soit le montage employé, les thermogrammes conservent des allures et des points singuliers caractéristiques (voir par exemple les courbes relatives à l'hydratation en présence d'acide citrique, figure 6).

#### 3° / Exploitation des thermogrammes

De nombreux auteurs se sont penchés sur l'exploitation cinétique des thermogrammes obtenus en calorimétrie pseudo-adiabatique.

Un thermogramme reflète la cinétique d'une réaction globale qui est en fait composée de deux réactions concurrentes :

- dissolution du semihydrate

semihydrate + eau liquide  $\longrightarrow$  solution saturée en semihydrate  
donc sursaturée en gypse

- cristallisation du gypse

solution sursaturée  $\longrightarrow$  gypse + solution saturée en gypse.

Du point de vue cinétique, il faudrait s'intéresser à chaque réaction prise séparément. En fait, les essais d'interprétation cinétique ont toujours porté sur la réaction globale, les deux réactions simples n'étant pas analysables séparément dans les conditions expérimentales choisies.

### a - Interprétation de Ridge

En se basant sur l'équation de croissance d'un cristal à partir d'une solution, et moyennant certaines hypothèses, RIDGE (18) (19) (29) (37) admet que la vitesse de formation du gypse dans la suspension est proportionnelle à la surface des cristaux en cours de croissance

$$\frac{dx}{dt} = k'' S \quad \{1\}$$

Dans le cas d'une croissance uni ou bidimensionnelle, la surface S est proportionnelle à la masse du gypse formé, donc :

$$\frac{dx}{dt} = k' x \quad \{2\}$$

ce qui donne par intégration :

$$x = P . \exp(k t) \quad \{3\}$$

RIDGE a assimilé la masse x du gypse formé à l'élévation de température au temps t. L'équation {3} devient alors :

$$\Delta T = P . \exp(k t) \quad \{4\}$$

où P est proportionnel à la quantité de germes de dihydrate initialement présents.

#### Remarque

Il est difficile d'imaginer qu'une loi de la forme

$\Delta T = P . \exp(k t)$  puisse être représentative de façon rigoureuse de phénomènes différents mis en cause dans le système complexe que constitue une suspension de semihydrate dans un liquide contenant différents adjuvants.

En effet, si l'on schématise (Figure 3) les trois modes d'action des retardateurs de prise, qui sont :

- courbe A : décalage de la prise par allongement de la période d'induction (exemple : retardateur industriel à base de protéines dégradées)
- courbe B : progressivité de la prise (exemple : phosphate monocalcique)
- courbe C : décalage et progressivité de la prise (exemple : acide citrique)

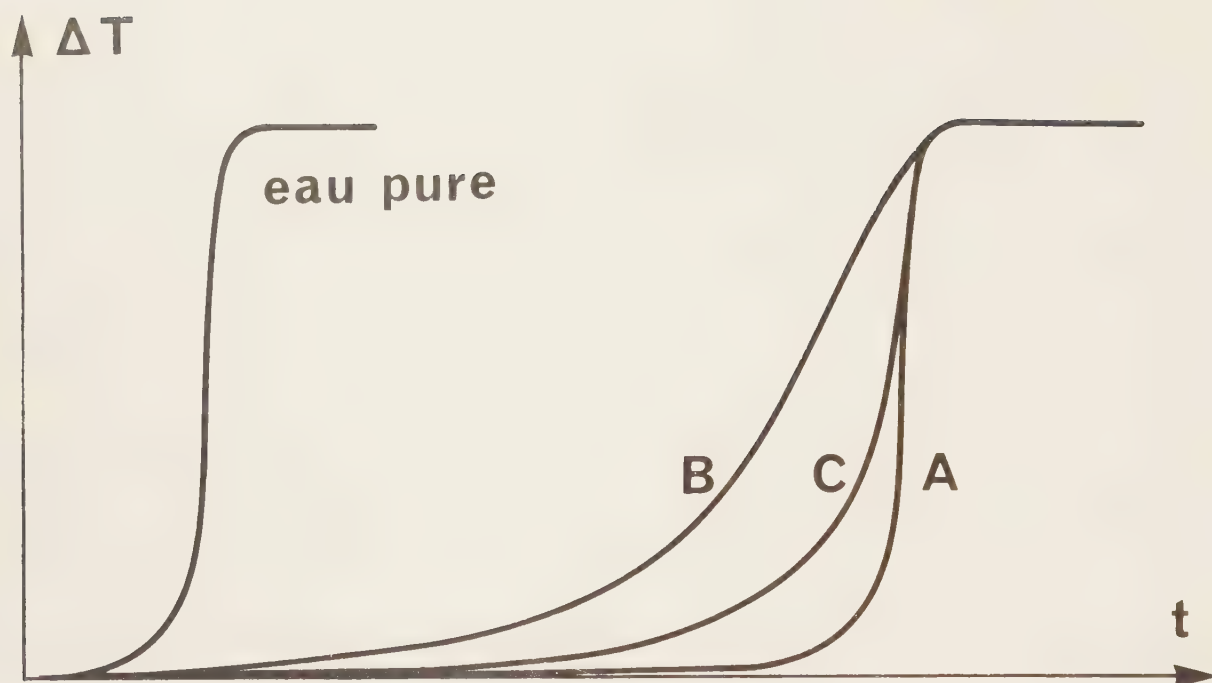


Figure 3 - Thermogrammes schématiques des trois classes de retardateurs.

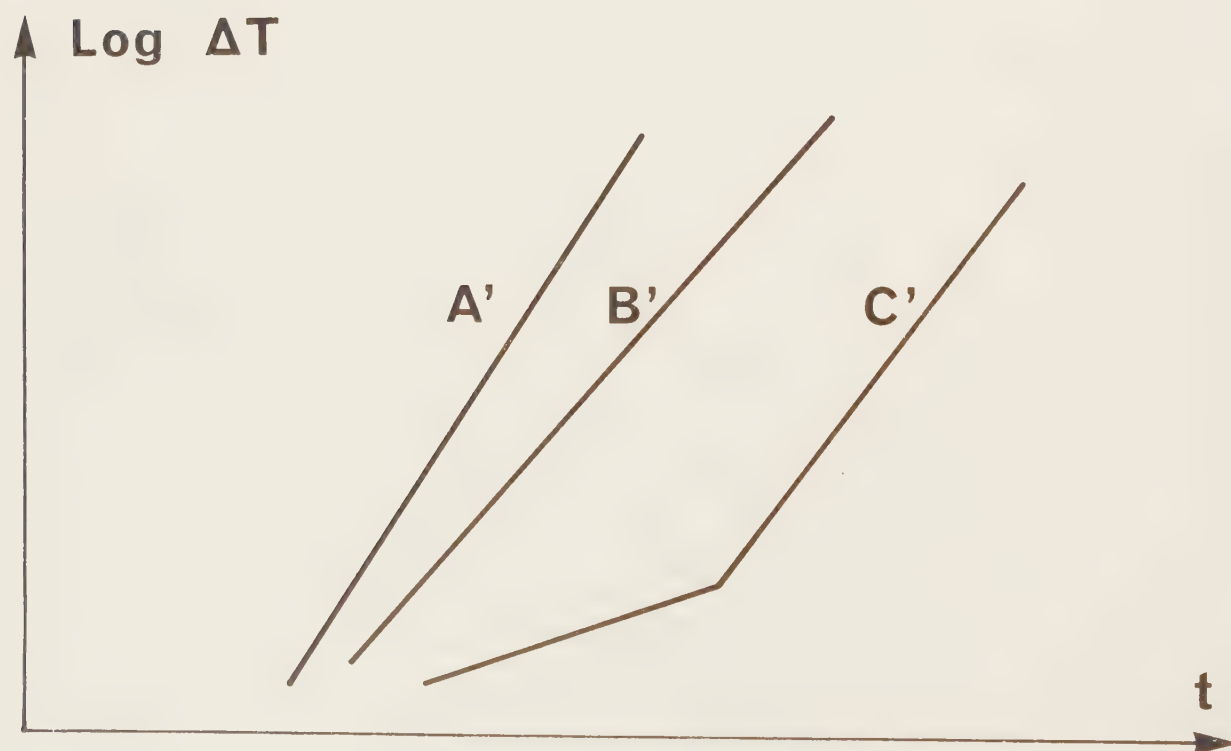


Figure 4 - Thermogrammes de la figure 3 en représentation de RIDGE.

nous obtiendrons alors, en représentation de RIDGE (Figure 4), trois courbes d'allures caractéristiques, les deux premières (A' et B') étant des droites, mais de pentes différentes, la troisième (C') présentant une cassure.

#### b - Interprétation de SCHILLER

SCHILLER (38), en conclusion de nombreux calculs mathématiques complexes, propose l'équation cinétique :

$$t = B \left[ V^{1/3} + 1 - (1 - V)^{1/3} \right]$$

reliant le temps  $t$  au volume  $V$  de gypse formé. Pour simplifier les représentations graphiques,  $V$  est assimilé au rapport

$$\frac{\Delta T \text{ à l'instant } t}{\Delta T \text{ maximum}}$$

Cette loi a été appliquée à tous les thermogrammes que nous avons enregistrés, mais nous n'avons jamais obtenu de droites (pas même en milieu pur).

#### 4° / Conclusion

Les mesures calorimétriques en régime adiabatique (ou pseudo-adiabatique) sont particulièrement intéressantes lorsque l'on considère l'hydratation des plâtres du point de vue pratique.

Il est incontestable que le tracé d'une courbe d'élévation de température au cours de la prise est une donnée caractéristique d'un matériau qui permet de juger son comportement dans les conditions usuelles d'emploi.

Si une interprétation comme celle de RIDGE souligne des différences dans les mécanismes d'hydratation mieux que ne le font les thermogrammes, il ne faut pas, par contre, en attendre des données sur la thermodynamique et la cinétique formelle, qui seront plus justement fournies par la calorimétrie isotherme.

## B - ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE

Au cours de la première étape de l'hydratation d'un plâtre de semihydrate, l'eau intersticielle se sature en semihydrate. Nous verrons plus loin que cette saturation est effective, dans la plupart des cas, dans les cinq premières minutes.

Le semihydrate en solution tend à acquérir une molécule et demie d'eau pour former du gypse qui, moins soluble que le semihydrate, peut alors précipiter, si toutefois certaines conditions de milieu l'autorisent.

La seconde étape démarre alors. Elle se terminera lorsque la solution cessera d'être sursaturée par rapport au dihydrate.

Entre ces deux extremums, la concentration de la solution évolue d'une manière qu'il nous a semblé intéressante de rechercher.

Des études ont été faites, sur des solutions limpides saturées en semihydrate, par CHASSEVENT (21) qui a montré l'influence de l'addition de germes de dihydrate et de la température sur la vitesse de cristallisation. Plus tard, Mc CARTNEY et ALEXANDER (39) ont étudié les modifications de la vitesse de cristallisation et de l'habitus cristallin apportées par la présence de composés minéraux et organiques dans les solutions. Dans les deux cas, les variations de concentration étaient suivies par conductibilité électrique.

Mais comme l'ont noté M. J. RIDGE et H. SURKEVICIUS (29) les résultats obtenus par les précédents auteurs ne sont qu'indirectement applicables aux suspensions de semihydrate dans l'eau. En effet, la nucléation s'effectue différemment dans une suspension et dans une solution exempte de particules. De plus, dans l'étude des modifications entraînées par la présence d'adjuvants, il faut tenir compte de leur comportement face au semihydrate, par lequel s'explique leur pouvoir de modificateurs de prise (adsorption sur le semihydrate, recouvrement des grains pouvant

entraîner une diminution de la solubilité ou de la vitesse de dissolution, etc...).

Pour tenir compte de l'influence des adjuvants sur les deux composantes de la réaction globale, nous avons étudié les variations de concentration au sein même de la suspension, par séparation, à des temps déterminés, des deux phases la constituant et dosage dans la phase liquide par spectrophotométrie d'absorption atomique.

De plus, l'analyse des adjuvants (les phosphates alcalins en particulier) dans la phase liquide, nous a permis de suivre l'évolution de leur concentration au cours de la prise et d'apporter des éléments complémentaires pour une explication du mécanisme régissant l'hydratation en leur présence.

#### 1° / Méthodes d'obtention de la phase liquide

Le choix de l'une ou de l'autre des méthodes décrites sera fonction du degré de cohésion de la suspension.

##### a) La filtration

Du temps zéro à partir duquel les deux phases sont réunies jusqu'au moment où la consistance de la pâte ne permet plus de l'introduire dans un verre fritté, la filtration est un moyen rapide et pratique de séparation.

Au moment voulu, une trompe à eau évacue une fiole à vide (que surmonte le verre fritté contenant la prise d'essai) dans laquelle on recueille le filtrat.

Après chaque opération, le verre fritté est rincé à l'acide chlorhydrique 2 N pour dissoudre les cristaux de gypse qui auraient pu s'introduire ou se développer dans les pores du filtre. Il est ensuite lavé à l'eau permutée, puis séché en étuve.

b) La compression

Lorsque la pâte atteint un certain degré de dureté qui la rend cassante, la filtration n'est plus possible. On l'introduit alors, quand elle est encore plastique, dans une matrice et on laisse l'hydratation se poursuivre.

Au temps voulu, on applique sur le piston une pression de l'ordre de 1 000 bars. Par précaution, la phase liquide résultant de la compression est filtrée sur verre fritté pour éliminer les microcristaux qui pourraient éventuellement s'y trouver.

Nous avons vérifié que la pression ne modifie pas sensiblement la solubilité du gypse en comprimant un plâtre de semihydrate (gâché en milieu pur) longtemps après la fin de prise pour être sûr que la cristallisation soit terminée. L'analyse a montré que la teneur en gypse dans le liquide correspondait environ à la saturation, c'est-à-dire atteignait une valeur proche de 2,65 grammes par litre.

Remarques

- Que la séparation des phases se fasse par l'une ou par l'autre méthode, elle porte sur une suspension de 40 grammes de plâtre dans 24 grammes d'eau (rapport liquide/solide = 0,6). L'hydratation s'effectue dans un récipient fermé pour éviter l'évaporation.
- La phase liquide, dès que prélevée, est diluée 100 fois. On obtient alors des solutions dont les teneurs en calcium sont compatibles avec la méthode de dosage choisie.

2° / Analyse de la phase liquide

a) Choix d'une unité de concentration

D'après JOLIBOIS et CHASSEVENT (40), la solubilité du semihydrate dans l'eau pure à 20° C est de l'ordre de 9,4 g/l et varie

sensiblement avec la température. Nous avons choisi d'exprimer les teneurs en sulfate de calcium dissous en grammes de dihydrate par litre, le dihydrate étant la forme thermodynamiquement stable résultant de la réaction d'hydratation. 9,4 grammes de semihydrate par litre correspondent alors à 11,1 grammes de dihydrate par litre.

D'après HULETT et ALLEN (41), la solubilité du dihydrate dans l'eau est voisine de 2,65 grammes par litre.

Sur les courbes, nous exprimerons les concentrations en grammes de dihydrate par litre, qui, théoriquement (en milieu pur), devraient évoluer entre 11,1 et 2,65 grammes par litre.

#### b) Méthodes

- Le calcium présent dans les solutions est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique, avec un appareil PERKIN-ELMER, modèle 403. Le principe de cette méthode est le suivant :

Une solution contenant un élément dissous est nébulisée dans une flamme. L'élément existe alors sous forme d'atomes à l'état fondamental susceptibles d'absorber l'émission d'une lampe à cathode creuse constituée du même élément. L'absorption du rayonnement émis (dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément) est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans la flamme, donc à la concentration de l'élément dans la solution.

- La même méthode a été utilisée pour doser le sodium et le potassium ajoutés sous forme de phosphates comme modificateurs de prise.

Elle a cependant l'inconvénient, comme beaucoup d'autres méthodes d'analyse, d'être sensible aux interactions chimiques. (Cette question est traitée dans l'annexe n° 1). Toutes les courbes données dans le chapitre suivant sont donc des courbes corrigées.

- L'évolution des teneurs en phosphore contenu dans les phosphates alcalins est suivie par colorimétrie. La méthode, qui utilise le complexe

phosphovanadomolybdate (42), est précise et permet d'atteindre les traces.

Les ions présents dans nos solutions ne sont pas gênants pour cette analyse. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre JOUAN, type "senior".

## C - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

### 1°/ Rappels

La microscopie optique a été souvent utilisée pour suivre la prise du plâtre (26) et étudier l'influence de modificateurs de prise, tant sur la forme et la taille des cristaux que sur la cinétique de croissance cristalline (23) (18) (43). Malheureusement elle donne d'assez mauvais résultats quand on examine un plâtre pris, compte tenu de la grande porosité du matériau et de la faible profondeur de champ du microscope.

Dans une certaine mesure, on peut explorer l'intérieur des pores en focalisant le faisceau sous la surface du spécimen (26), mais les résultats photographiques sont décevants.

Il en est de même de la microscopie électronique traditionnelle, surtout lorsque l'on travaille sur répliques, seule possibilité pour l'étude d'un matériau tel que le plâtre.

Par contre, la microscopie électronique à balayage est bien mieux adaptée à cette étude.

Nous avons publié récemment (44) des résultats illustrant les intérêts respectifs des trois techniques microscopiques. Ils mettent l'accent sur l'importance des informations apportées par la microscopie électronique à balayage comme en témoignent les clichés 1 à 6 de la planche I.

Ces clichés font apparaître l'évolution des textures lorsque l'on passe des produits d'hydratation des semihydrates en milieu pur, à ceux

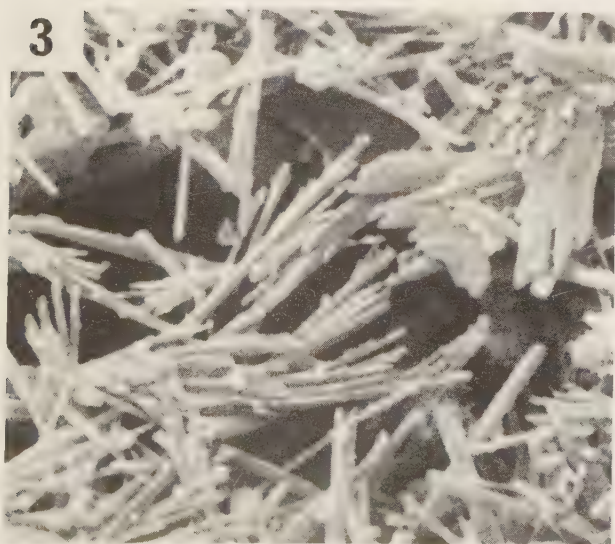
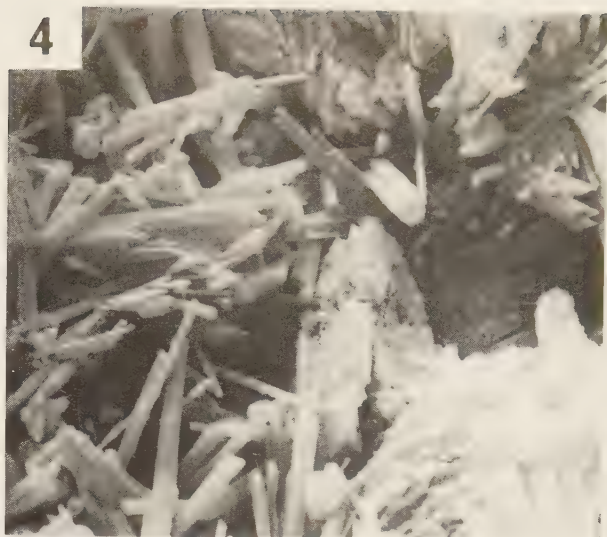


Planche I - Hydratation des semihydrates et des plâtres industriels  
(surfaces planes) 1 500 X.

1 - Semihydrate  $\alpha$  pur (93')

2 - Semihydrate  $\beta$  pur (43')

3 - Semihydrate  $\beta$  industriel (48')

4 - Plâtre ordinaire de construction (43')

5 - Plâtre à temps d'emploi allongé (57')

6 - Plâtre à projeter (250')

résultant de la prise de plâtres industriels contenant différents adjuvants en proportions variables suivant leur utilisation (plâtre à mouler, plâtre à temps d'emploi allongé, plâtre à projeter, etc...).

## 2° / Principe de la microscopie à balayage

Son principe utilise les propriétés des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, accéléré sous haute tension, est dirigé sur la surface de la cible-échantillon. Parmi les différentes formes d'énergie émise (électrons secondaires, retrodiffusés ou transmis, rayons X et photons lumineux) la distribution des électrons secondaires en particulier permet d'obtenir une image agrandie de la topographie superficielle de l'échantillon. Pour réaliser ce processus, les électrons secondaires sont collectés à l'aide d'une électrode accélératrice polarisée positivement, et détectés à l'aide d'un système comprenant un scintillateur, un conducteur optique et un photomultiplicateur. Au cours du balayage de la cible par le faisceau incident, les informations sont transmises à un écran oscilloscopique dont la trace lumineuse décrit en synchronisme une surface de dimensions constantes, chaque point de l'écran étant une image d'un point de l'échantillon irradié.

La grande profondeur de champ de l'appareil et son fort grossissement permettent d'obtenir des images très représentatives de la texture du matériau examiné.

Les clichés présentés dans cette étude ont été obtenus sur deux appareils de marque différentes, un "CAMBRIDGE STEREOSCAN" et un "CAMECA".

## 3° / Nature et préparation des échantillons

L'hydratation a été réalisée avec un rapport liquide/solide de 0,6. Dans tous les cas, le retardateur a été dissous dans l'eau de gâchage ; sa concentration est indiquée dans la légende, ainsi que le temps de fin de prise entre parenthèses.

On distingue deux types d'observation :

- Observation sur surface plane : une grosse goutte de suspension est déposée sur une lame de verre. A la fin de l'hydratation la goutte est décollée, la surface qui était en contact avec la lame est examinée.

- Observation sur fracture : on réalise une éprouvette que l'on casse en son milieu. L'observation est faite sur la fracture obtenue.

Le matériau étant un isolant électrique, il est nécessaire de le rendre conducteur par dépôt d'une couche d'or sous vide.



## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

Le plâtre de départ est un semihydrate  $\beta$  industriel contenant environ 85 % de semihydrate, de l'anhydrite et des impuretés (calcaire et argile).

L'examen microscopique de la poudre (planche II) permet de constater que l'état de cristallisation du semihydrate de départ n'est pas particulièrement bien défini.

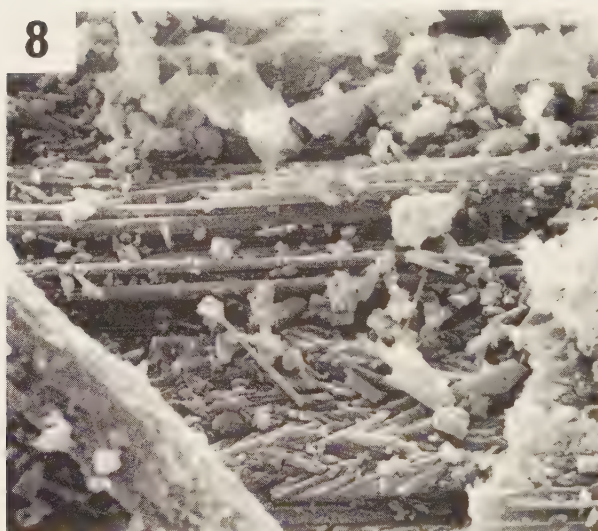


Planche II - Morphologie du semihydrate  $\beta$  industriel utilisé comme matériau de départ (plâtre de semihydrate). Observation sur poudre.

7 - 1 000 X

8 et 9 - 2 000 X

## PREMIERE PARTIE

### HYDRATATION EN MILIEU PUR

Le produit hydraté (cliché 10) est particulièrement bien cristallisé : les cristaux sont de forme aciculaire très marquée. La fréquence des macles est inférieure à celle observée dans le cas de l'hydratation d'un semihydrate  $\beta$  pur (cliché 2). Si l'on compare les clichés obtenus par observation du même produit sur surface plane (cliché 3) et sur fracture (cliché 10), on constate que les macles sont plus fréquentes sur le premier, bien qu'elles soient rares. Il est probable que leur disparition dans ce second cas soit liée à la fracture, les macles, très fragiles, pouvant être rompues lors de cette opération.

La courbe de variation de la concentration en dihydrate au cours de la prise en présence d'eau pure est représentée sur la figure 5, ainsi que le thermogramme correspondant à cette hydratation. On distingue plusieurs étapes dans l'évolution de la concentration.

a) La saturation en semihydrate atteint son maximum en quelques minutes, qui ne correspond pas tout à fait à la valeur annoncée précédemment, car vers 20° C la solubilité du semihydrate varie sensiblement avec la température (40).

b) Dès que le maximum est atteint, la chute s'amorce parallèlement à l'élévation de température, montrant qu'à partir de ce moment, le gypse commence à précipiter. Ce résultat est en accord avec ceux de POWELL (14), obtenus par d'autres méthodes (analyse thermique différentielle, thermogravimétrie, rayons X). Dans son travail, cet auteur avait contesté le processus colloïdal énoncé par FISCHER (12).

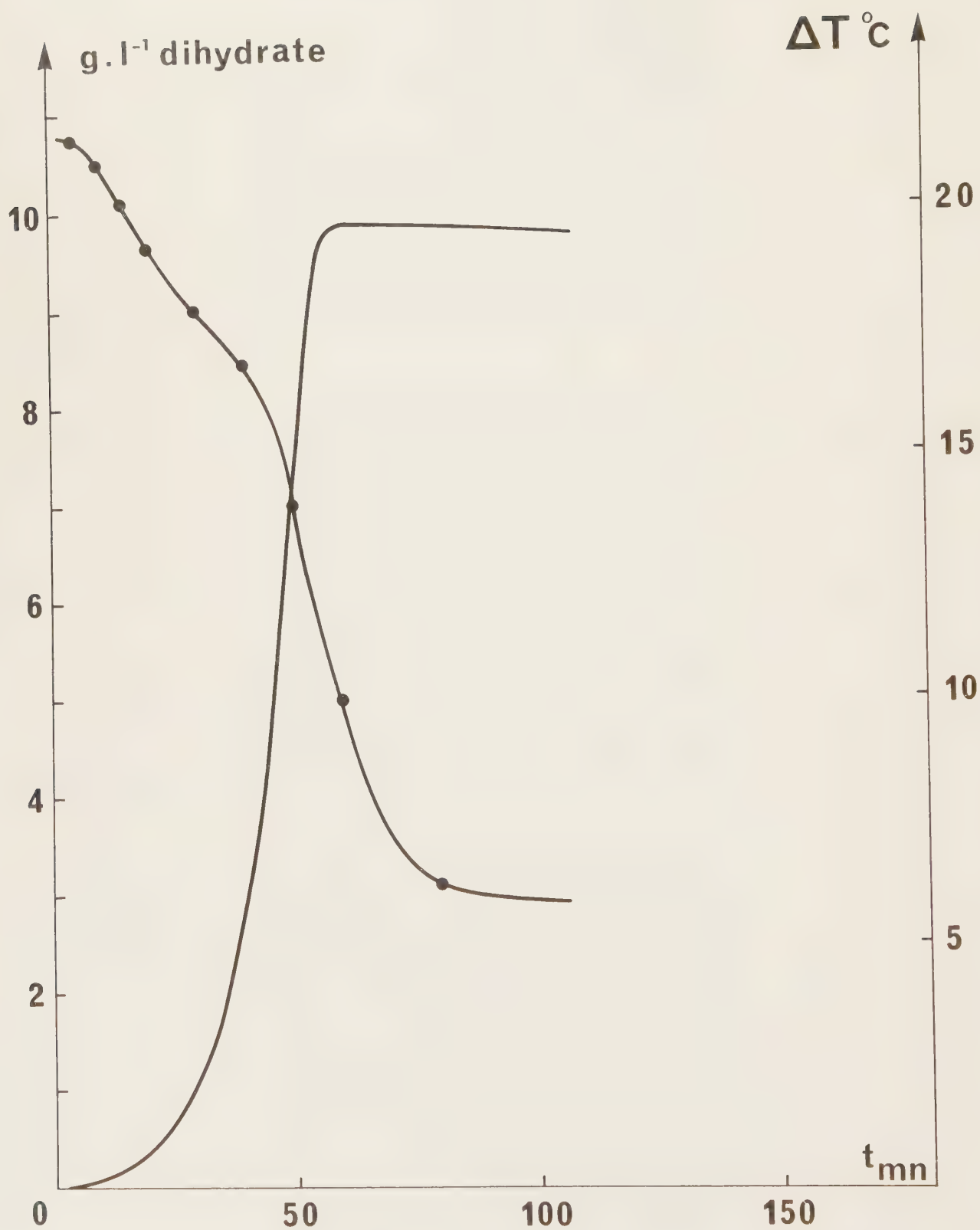


Figure 5 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en milieu pur et thermogramme correspondant.

c) Vers 25 minutes, on observe un changement de pente qui peut correspondre à une intensification de la dissolution ou à une diminution de la cristallisation.

d) A partir de 45 minutes, le semihydrate est presque totalement dissous ; le taux de sursaturation décroît alors rapidement. Cette chute correspond au maximum de la vitesse d'élévation de température. Après la fin de prise indiquée par le thermogramme, la concentration tend asymptotiquement vers la valeur correspondant à la solubilité du dihydrate, atteinte au bout d'un temps assez long.

Ces résultats sont caractéristiques de l'hydratation en milieu pur et vont nous servir de référence pour l'étude des trois catégories de modificateurs que nous avons utilisés, à savoir :

- acide citrique,
- phosphates et acide phosphorique,
- protéines dégradées.

## DEUXIEME PARTIE

### HYDRATATION EN PRESENCE D'ACIDE CITRIQUE

L'action des acides minéraux et organiques dans le processus d'hydratation des plâtres de semihydrate est très variable.

L'acide borique par exemple ne modifie pas sensiblement la cinétique d'hydratation, ni les faciès cristallins des gypses formés (cliché 11).

Par contre, on sait depuis longtemps que l'addition de très faibles quantités d'acide citrique à l'eau de gâchage modifie radicalement le faciès cristallin du gypse (45) et retarde considérablement la prise.

L'observation sur surface plane n'est pas très démonstrative (planche IV) bien que l'on note une évolution sensible de la taille des cristaux quand la teneur en acide augmente.

Par contre, l'observation sur fracture (cliché 12), relative à une teneur en acide de 5 ‰ est beaucoup plus caractéristique. La taille des cristaux est à mettre en parallèle avec le temps de fin de prise considérable (770 minutes). Le solide ne présente aucune tenue mécanique ; on assiste à la disparition du feutrage observé dans les autres cas.

#### 1° / Calorimétrie

Nous avons représenté sur la figure 6 les thermogrammes obtenus lors de l'hydratation du matériau en milieu pur et en présence d'acide citrique (de 0,1 à 2 ‰).

Les courbes en traits continus se rapportent au montage pseudo-adiabatique, celles en traits discontinus au montage adiabatique. On note peu de différences entre ces deux séries de courbes. L'erreur sur la

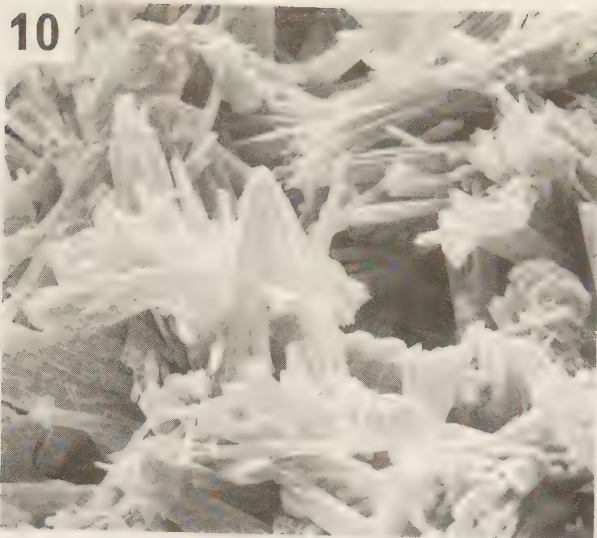


Planche III - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate (fractures)  
 1 500 X  
 10 - Milieu pur (62')  
 11 - En présence d'acide borique 1 ‰. (64')  
 12 - En présence d'acide citrique 5 ‰. (770')

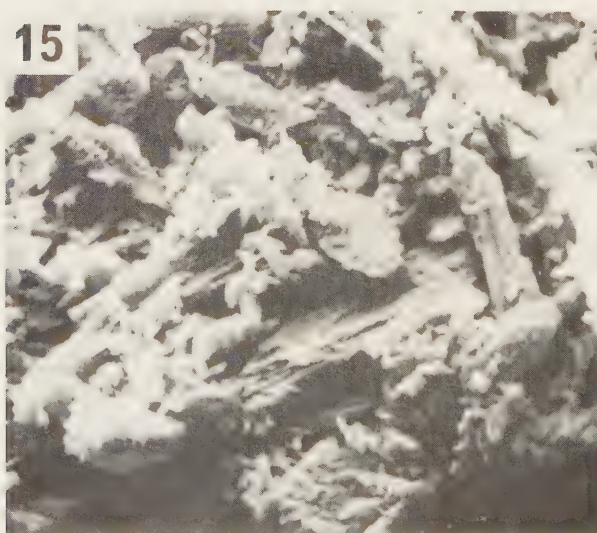
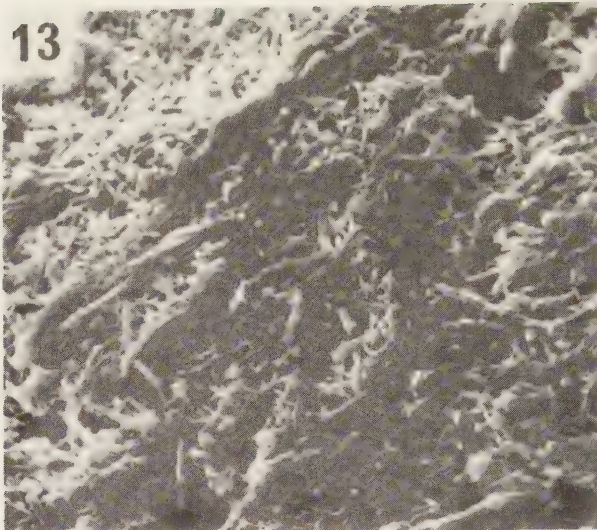


Planche IV - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate en présence d'acide citrique (surfaces planes) 600 X

13 - 0,1 ‰ (80')

14 - 1 ‰ (250')

15 - 5 ‰ (770')

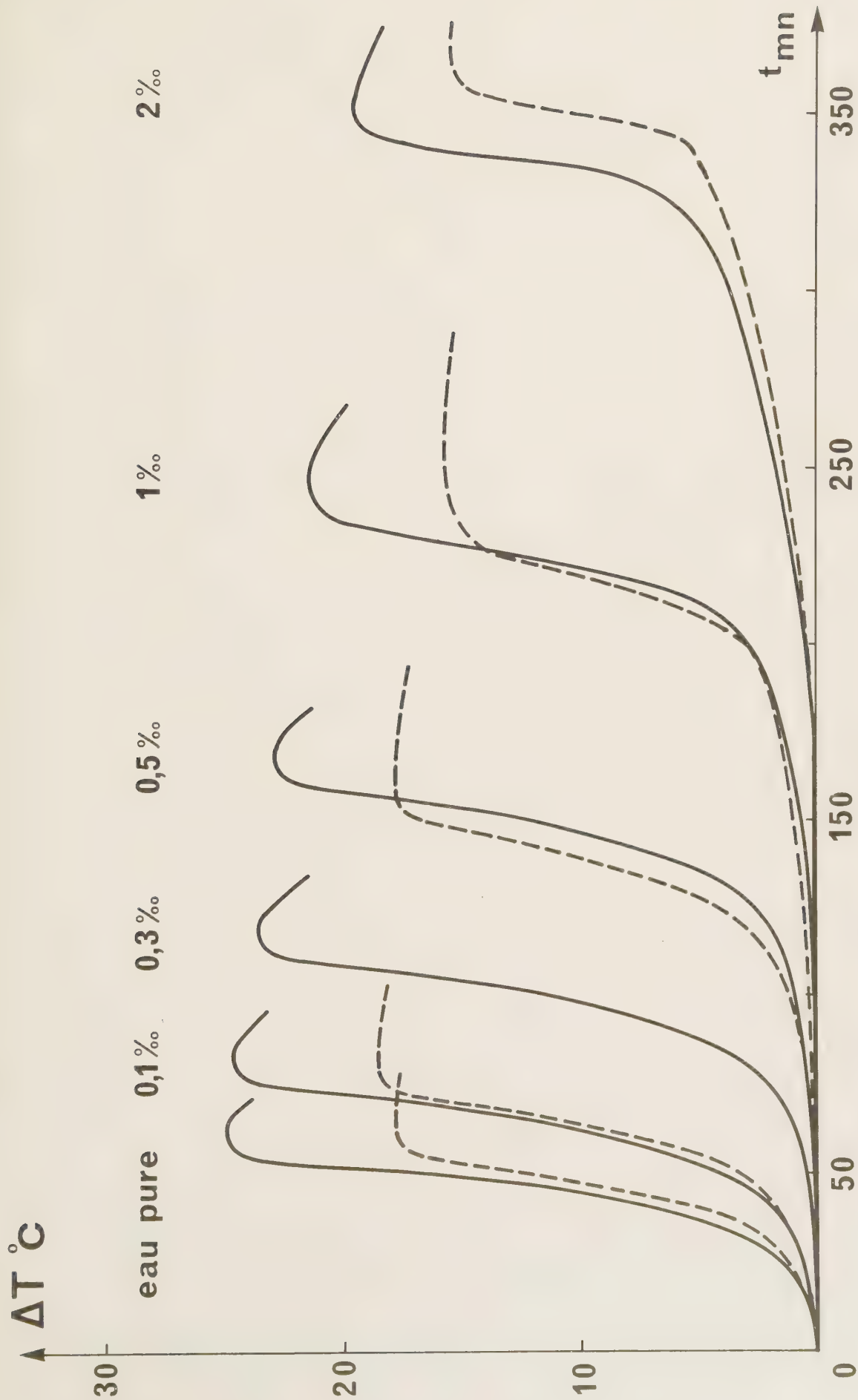


Figure 6 - Elévation de température au cours de l'hydratation d'un plâtre de semihydrate en milieu pur et en présence d'acide citrique, en régime pseudo-adiabatique (traits pleins) et adiabatique (traits discontinus).

position des maxima correspondant à la fin de la prise n'excède pas 5 %. L'écart entre les maxima de température s'explique par la différence des poids de plâtre utilisés avec les deux montages (300 g et 40 g).

Du point de vue qualitatif, on peut donc raisonner sur les résultats obtenus par l'une ou par l'autre méthode.

A partir des thermogrammes de la figure 6, nous avons tracé les courbes  $\text{Log } \Delta T = f(t)$  (Figure 7). Nous obtenons une droite dans le cas d'une hydratation en milieu pur ou en présence d'acide citrique en faibles concentrations. Par contre, quand la concentration dépasse 0,3 ‰, on constate l'apparition de deux portions AB et BC d'allures très nettement différentes. Quand la teneur en acide croît, la partie AB de développe aux dépens de la partie BC.

RIDGE souligne qu'en présence de certains retardateurs, la représentation  $\text{Log } \Delta T = f(t)$  n'est pas linéaire. Cela semble être le cas pour l'acide citrique à des teneurs supérieures à 0,3 ‰ et en fait pour de nombreux adjuvants.

#### Remarque

Il est important de noter sur la figure que les courbes en traits continus (régime pseudo-adiabatique) et celles en traits discontinus tracées pour quelques concentrations (régime adiabatique), ne sont pas notablement différentes.

Par conséquent, il ne semble pas nécessaire de rechercher de parfaites conditions d'adiabaticité pour que l'interprétation des thermogrammes soit correcte.

#### 2° / Analyse chimique

L'analyse a été effectuée au cours de l'hydratation en présence d'acide citrique à 0,5 ‰. Nous avons obtenu la courbe de la figure 8.

Elle diffère de celle obtenue pour l'eau pure par une baisse très

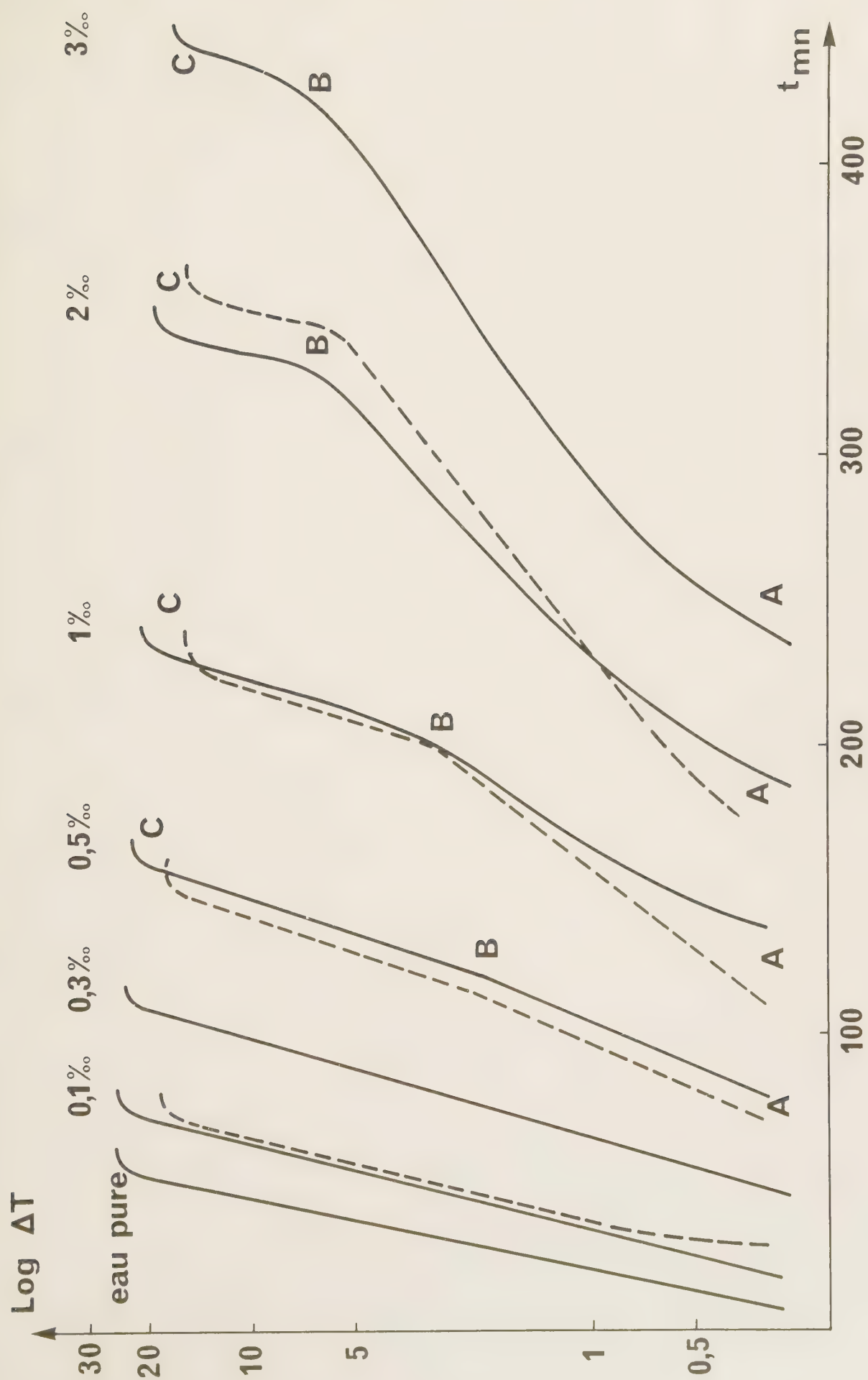


Figure 7 - Thermogrammes de la figure 6 en représentation de RIDGE.

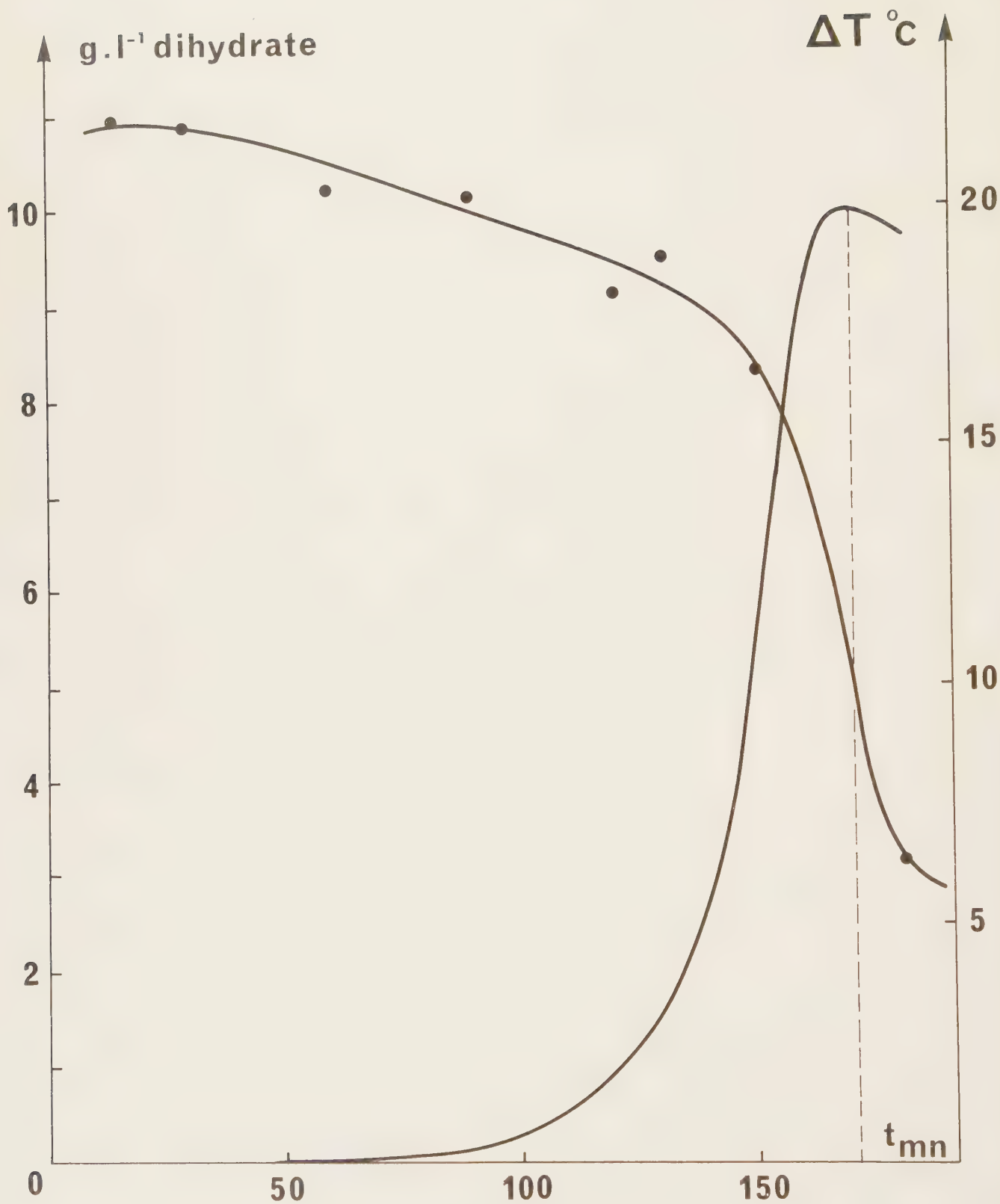


Figure 8 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence d'acide citrique à 0,5 % et thermogramme correspondant.

progressive de la concentration. On observe la même chute brutale peu avant la fin de la prise.

La sursaturation par rapport au dihydrate garde une valeur assez élevée pendant une grande partie de l'hydratation, ce qui montre que l'acide citrique retarde la prise en ralentissant la vitesse de cristallisation du dihydrate, qui contrôle alors la cinétique d'hydratation.

### TROISIEME PARTIE

#### HYDRATATION EN PRESENCE D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DE PHOSPHATES

---

L'étude porte sur l'acide phosphorique à diverses concentrations et quelques sels alcalins et alcalino-terreux.

Les concentrations des sels ont été choisies de manière à montrer l'influence des anions et non celle des cations. Pour cette raison, la concentration en cations sera dans tous les cas de 0,5 gramme par litre.

Le tableau ci-dessous donne les concentrations de tous les produits employés.

| Adjuvants                  | Concentration<br>en g/l | Concentration<br>en g $P_2O_5$ /l | Temps de fin de<br>prise en mn |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| $H_3PO_4$ 85 %             | 2,43                    | 1,5                               | 172                            |
| $H_3PO_4$ 85 %             | 1,62                    | 1                                 | 133                            |
| $H_3PO_4$ 85 %             | 0,97                    | 0,6                               | 108                            |
| $H_3PO_4$ 85 %             | 0,49                    | 0,3                               | 77                             |
| $NaH_2PO_4$ , 1 $H_2O$     | 3                       | 1,54                              | 160                            |
| $Na_2HPO_4$ , 12 $H_2O$    | 3,89                    | 0,77                              | 115                            |
| $Na_3PO_4$ , 12 $H_2O$     | 2,75                    | 0,51                              | 101                            |
| $KH_2PO_4$                 | 1,74                    | 0,91                              | 116                            |
| $K_2HPO_4$                 | 1,12                    | 0,45                              | 92                             |
| $K_3PO_4$                  | 0,907                   | 0,30                              | 85                             |
| $Ca(H_2PO_4)_2$ , 1 $H_2O$ | 3,15                    | 1,77                              | 194                            |

Les produits hydratés en présence des phosphates alcalins ont été examinés par microscopie à balayage.

Dans le cas des sels de potassium (planche V) la taille des cristaux croît avec la teneur en phosphate. Ce phénomène n'apparaît pas dans le cas des sels de sodium (planche VI). De plus, ces deux séries de clichés montrent que les deux cations ne jouent pas le même rôle lors de l'hydratation, les faciès cristallins étant bien différents. Ceci est à rapprocher de l'étude sur leur comportement en cours de prise.

L'observation sur fracture (planche VII) met en évidence des particularités non visibles sur les surfaces planes ; en particulier, l'existence de défauts de cristallisation est visible dans le cas du sel de sodium.

### 1° / Etude calorimétrique

Sur la figure 9, la fin de prise est portée en fonction des teneurs en  $P_2O_5$ . L'examen des courbes conduit à plusieurs remarques.

- Les teneurs en  $P_2O_5$  étant faibles, les courbes obtenues pour l'acide phosphorique, les phosphates de sodium et les phosphates de potassium sont des droites. Pour des teneurs plus élevées, l'allure des courbes peut être très différente (46).

- Les droites relatives aux phosphates alcalins ne sont pas parallèles à la droite tracée pour l'acide phosphorique, ce qui revient à dire que les cations ont un rôle propre qui entraîne un affaiblissement de l'effet retardateur dû à la présence des ions phosphate.

- Le rôle propre du sodium est différent de celui du potassium.

- Le calcium ne semble pas avoir de rôle propre car le point correspondant au phosphate monocalcique se situe sur la droite relative à  $H_3PO_4$ .

### Remarque

Nous avons représenté sur la figure 10 les thermogrammes correspondant à l'hydratation en présence des phosphates alcalins. A première vue, il est difficile de dire si les mécanismes qui régissent l'hydratation en présence de ces divers adjuvants sont semblables ou non.



Planche V - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate en présence de phosphates à  $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ K}^+$  (surfaces planes) 1 200 X

16 - Monopotassique (116')

17 - Dipotassique (92')

18 - Tripotassique (85')



Planche VI - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate en présence de phosphates à  $0,5 \text{ g.l}^{-1} \text{ Na}^+$  (surfaces planes) 1 200 X

19 - Monosodique (160')

20 - Disodique (115')

21 - Trisodique (101')

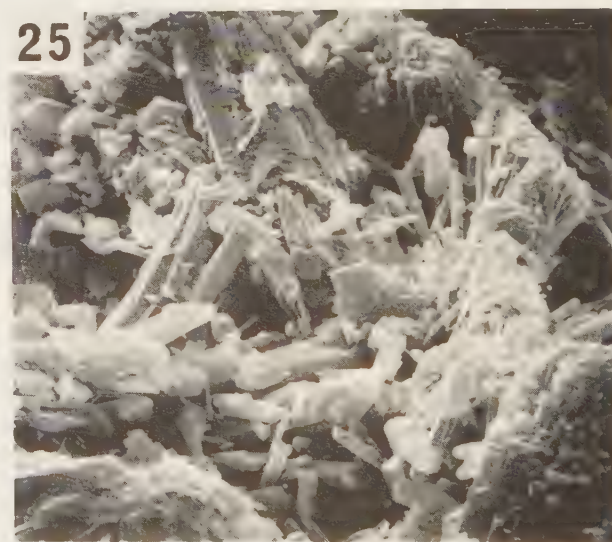
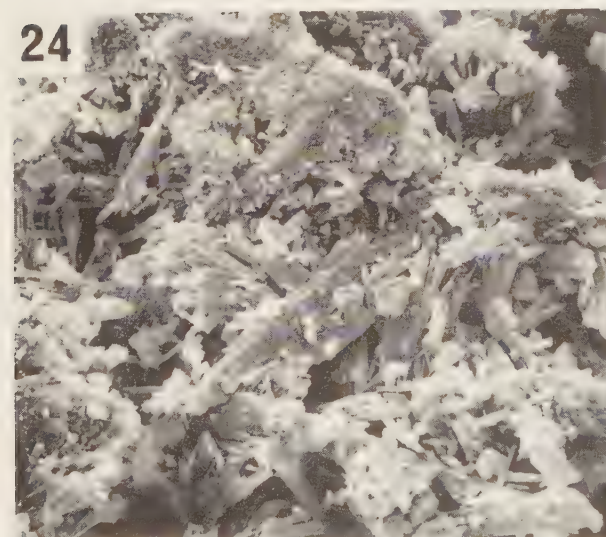
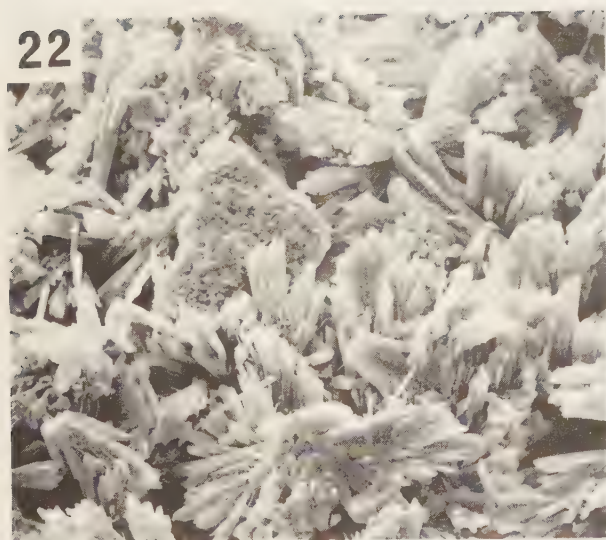


Planche VII - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate en présence de phosphates à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  cation (fractures)

- |                     |        |         |
|---------------------|--------|---------|
| 22 - Monopotassique | (116') | 600 X   |
| 23 - Monopotassique | (116') | 1 500 X |
| 24 - Monosodique    | (160') | 600 X   |
| 25 - Monosodique    | (160') | 1 500 X |

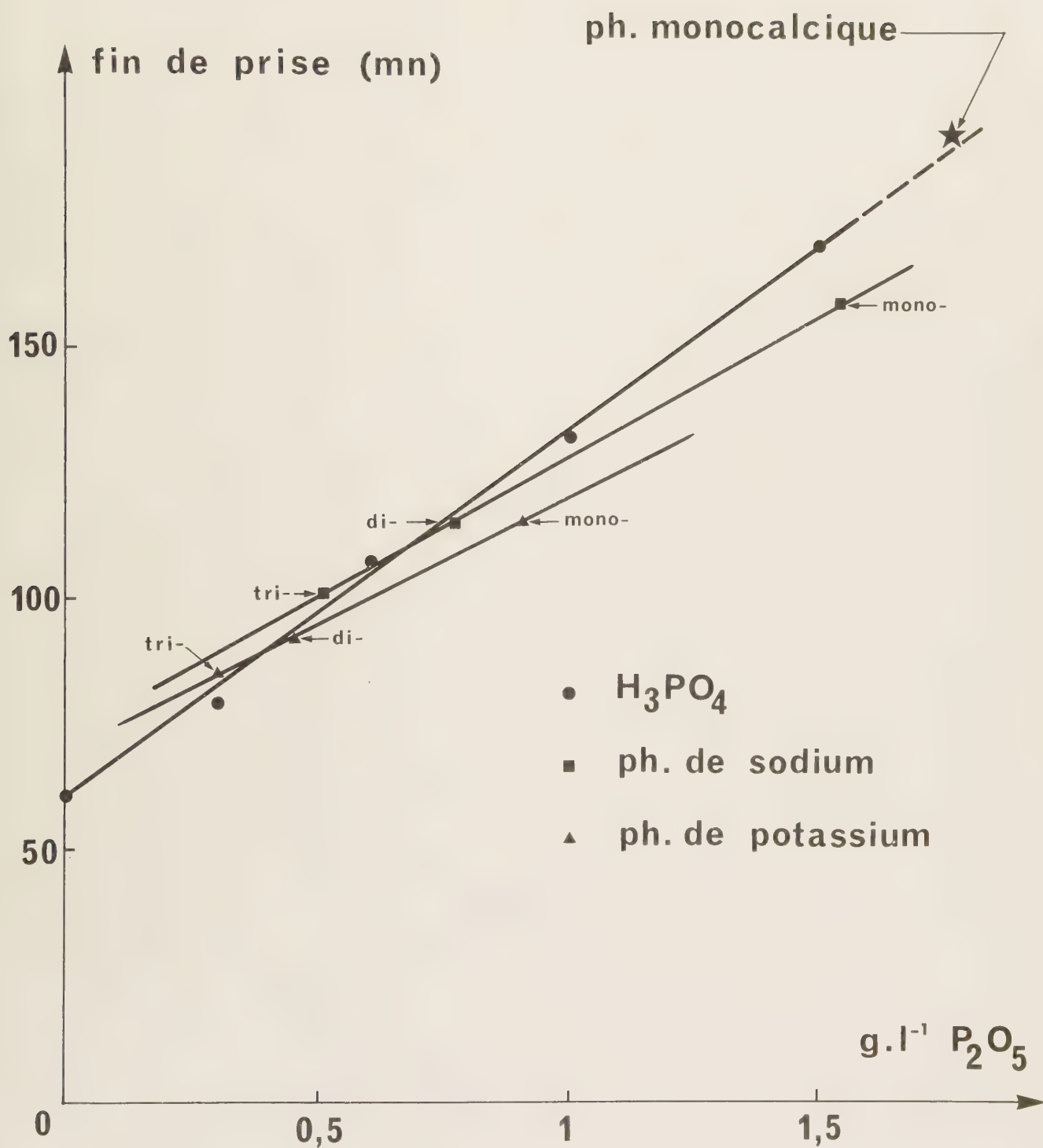


Figure 9 - Variations du temps de fin de prise en fonction de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

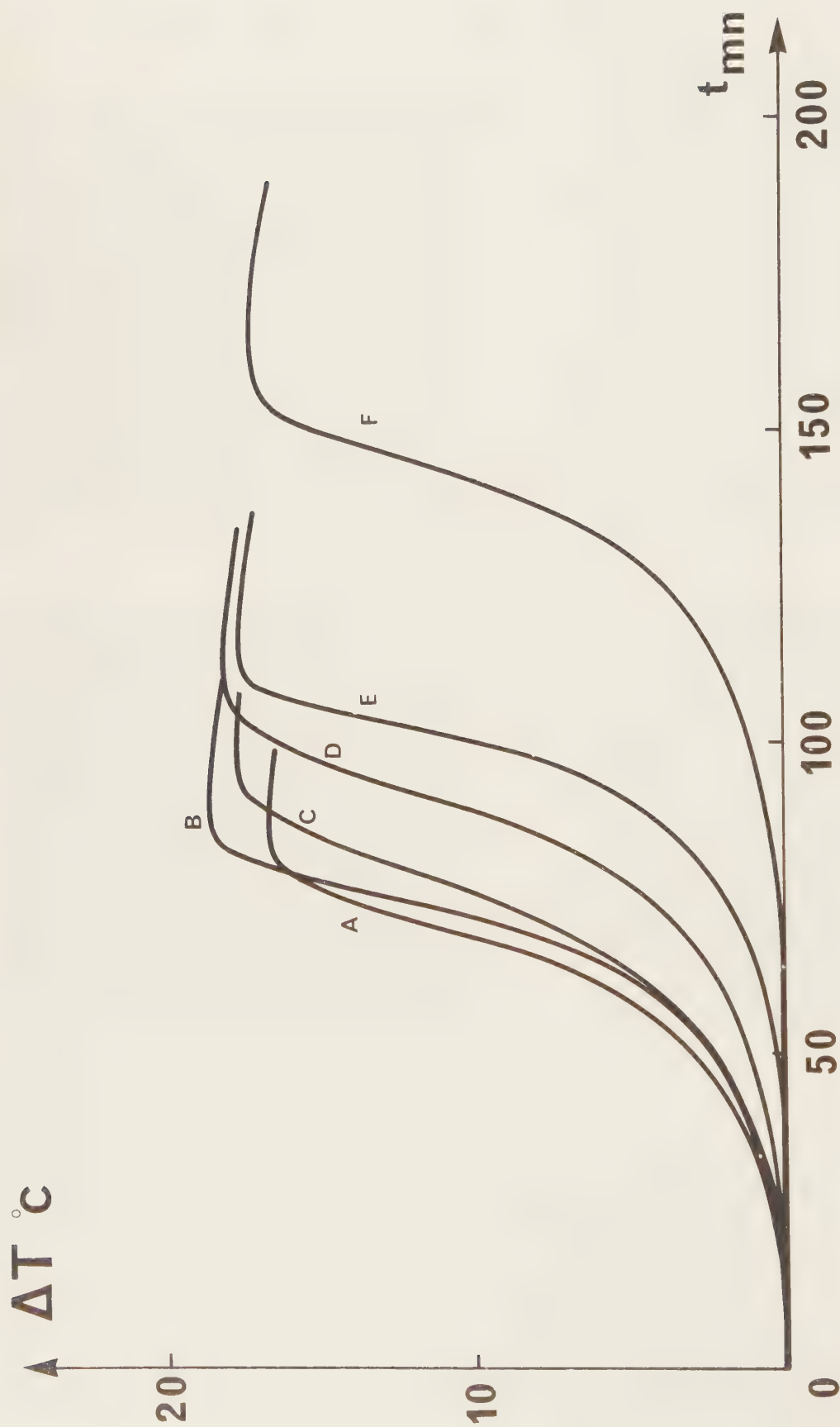


Figure 10 - Courbes d'élévation de température au cours de l'hydratation en présence de phosphates alcalins (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de cation).

A - Tripotassique  
B - Dipotassique  
C - Trisodique

D - Disodique  
E - Monopotassique  
F - Monosodique

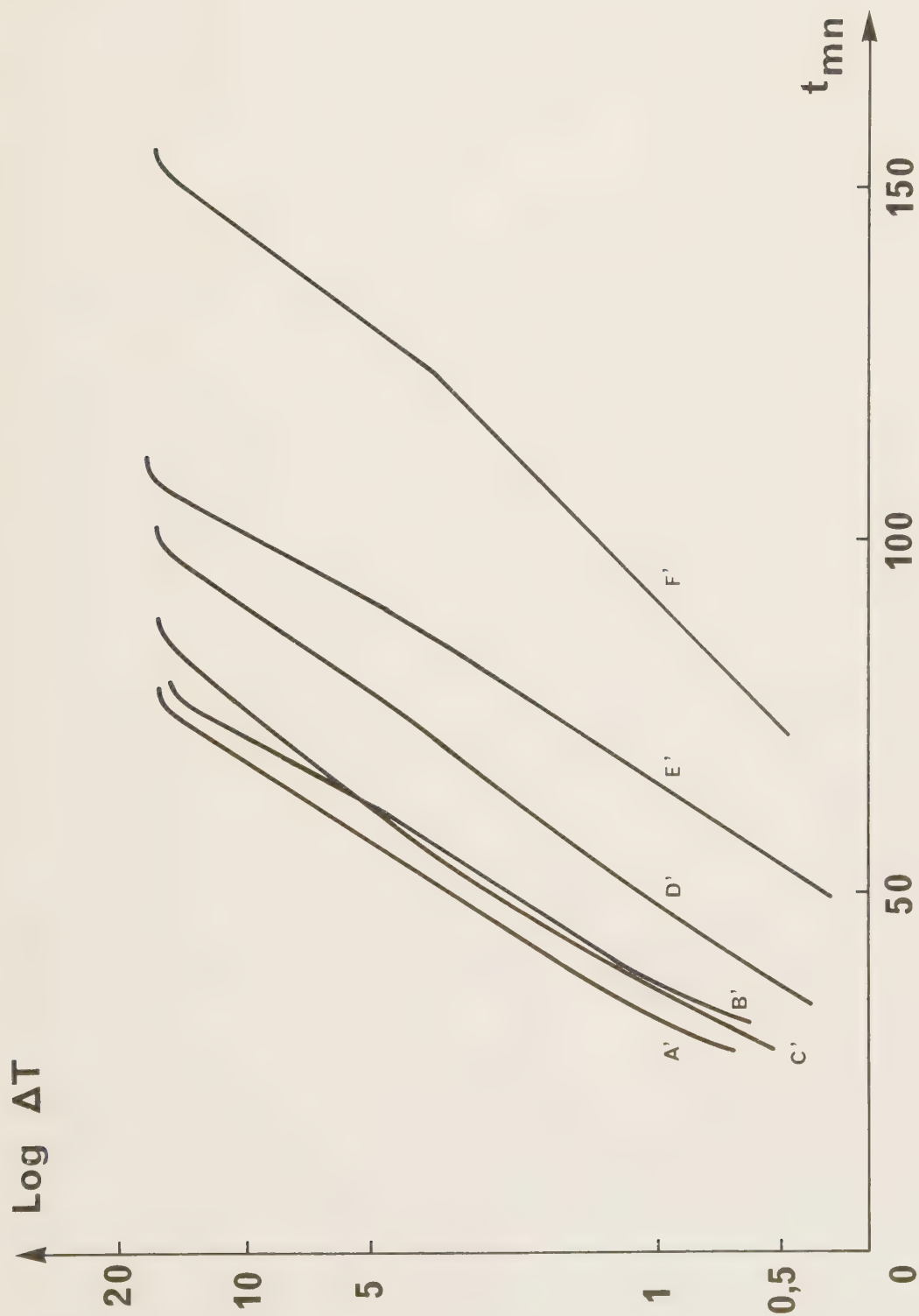


Figure 11 - Thermogrammes de la figure 10 en représentation de RIDGE.

- |                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| A' - Tripotassique | D' - Disodique      |
| B' - Dipotassique  | E' - Monopotassique |
| C' - Trisodique    | F' - Monosodique    |

La loi de RIDGE, appliquée à ces thermogrammes (Figure 11), nous montre plus clairement que ces mécanismes sont en fait légèrement différents, excepté pour les phosphates mono et dipotassique, les courbes B' et E' étant superposables si l'on décale l'échelle temps.

## 2° / Analyse chimique

### a) Evolution de la sursaturation

On retrouve des allures de courbes semblables à celle examinée précédemment pour l'eau pure.

Les courbes obtenues avec les phosphates alcalins sont représentées sur les figures 12 à 17 ainsi que les thermogrammes correspondants. On se fera une meilleure idée des modificateurs en examinant les figures 18 et 19, représentant respectivement les courbes groupées des phosphates de potassium et des phosphates de sodium avec, en pointillés, la courbe témoin obtenue en milieu pur.

On constate que le retard provoqué par les adjuvants ne se manifeste pas au niveau des deux premières étapes a) et b) décrites la première partie de ce chapitre, mais à partir de la troisième, c'est-à-dire au niveau du changement de pente qui est dans ce cas si prononcé qu'il conduit à la formation d'un palier BC dont la longueur est fonction du pouvoir retardateur du sel. On assiste même, dans le cas du phosphate monosodique (Figure 15) à une remontée de la concentration, donnant à la courbe une forme de cuvette.

Enfin, dans tous les cas, on note que la forte pente caractérisant la fin de l'hydratation (4ème étape) est semblable à celle trouvée dans le cas de l'eau pure.

Toutes ces constatations sont valables pour la courbe (Figure 20) obtenue avec l'acide phosphorique comme adjuvant (dans ce cas un gramme par litre de  $H_3PO_4$ , soit 0,72 gramme de  $P_2O_5$  par litre). Cette courbe fait apparaître de manière encore plus nette les différentes étapes de

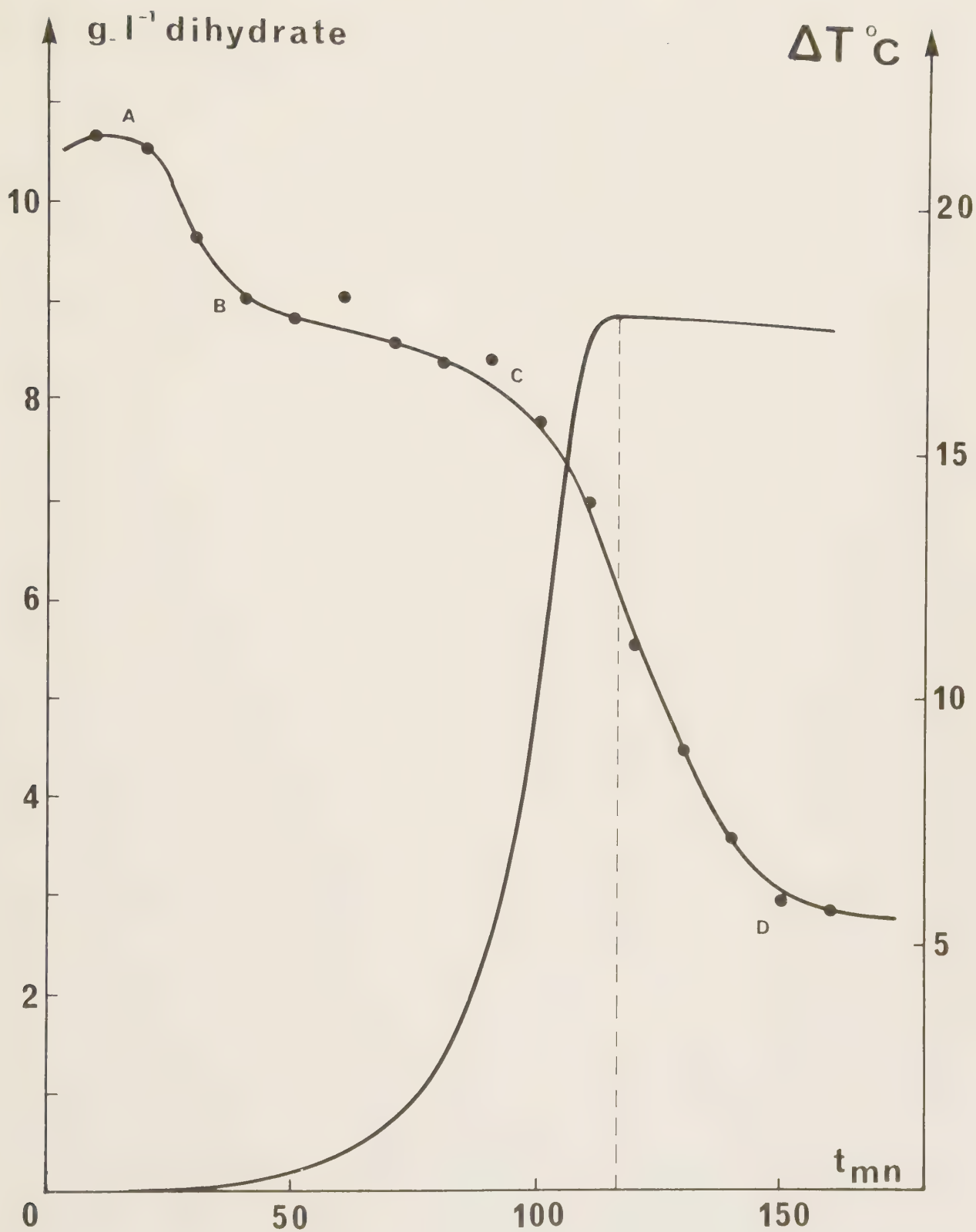


Figure 12 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate monopotassique (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{K}^+$ ) et thermogramme correspondant.

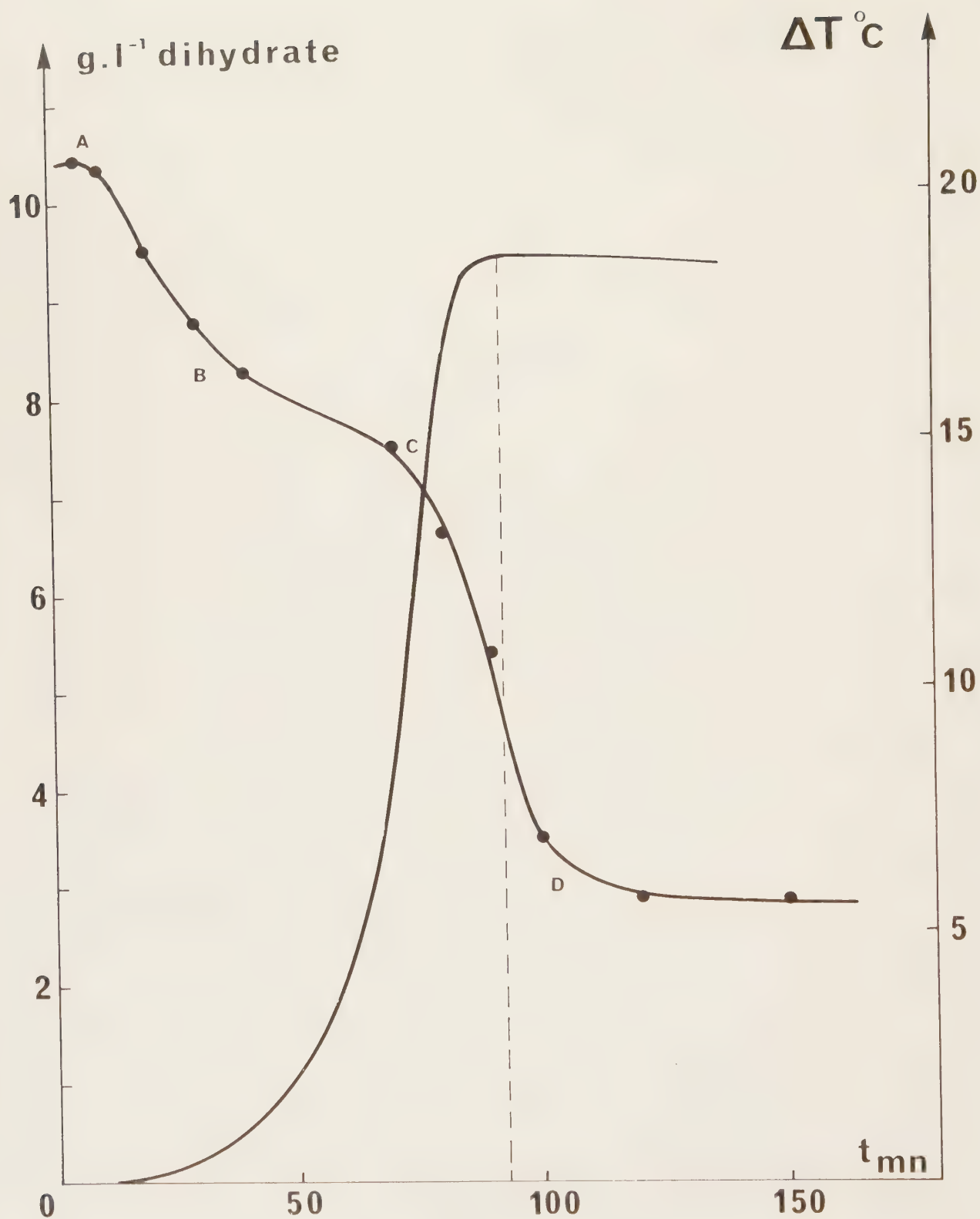


Figure 13 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate dipotassique (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{K}^{+}$ ) et thermogramme correspondant.

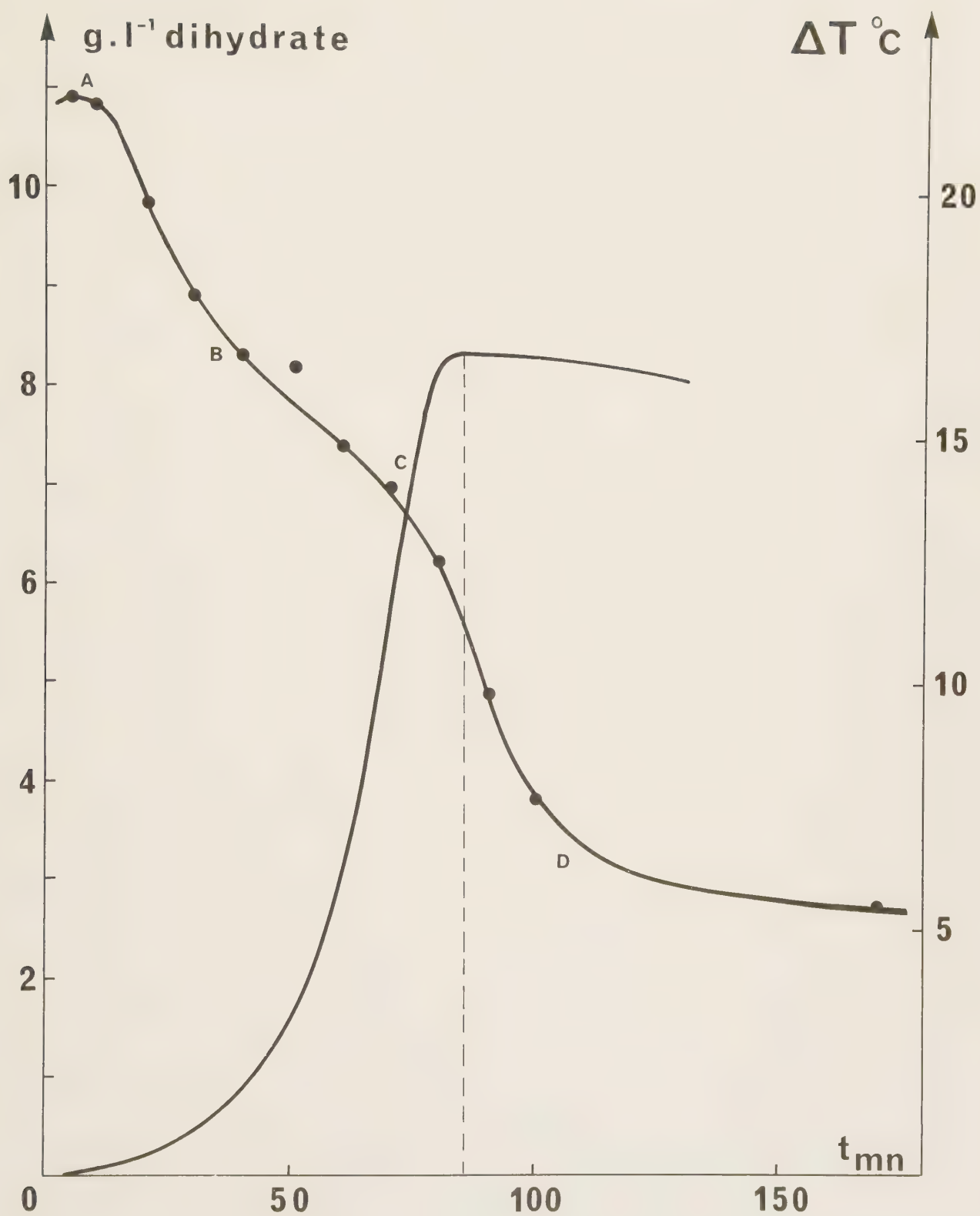


Figure 14 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate tripotassique (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{K}^+$ ) et thermogramme correspondant.

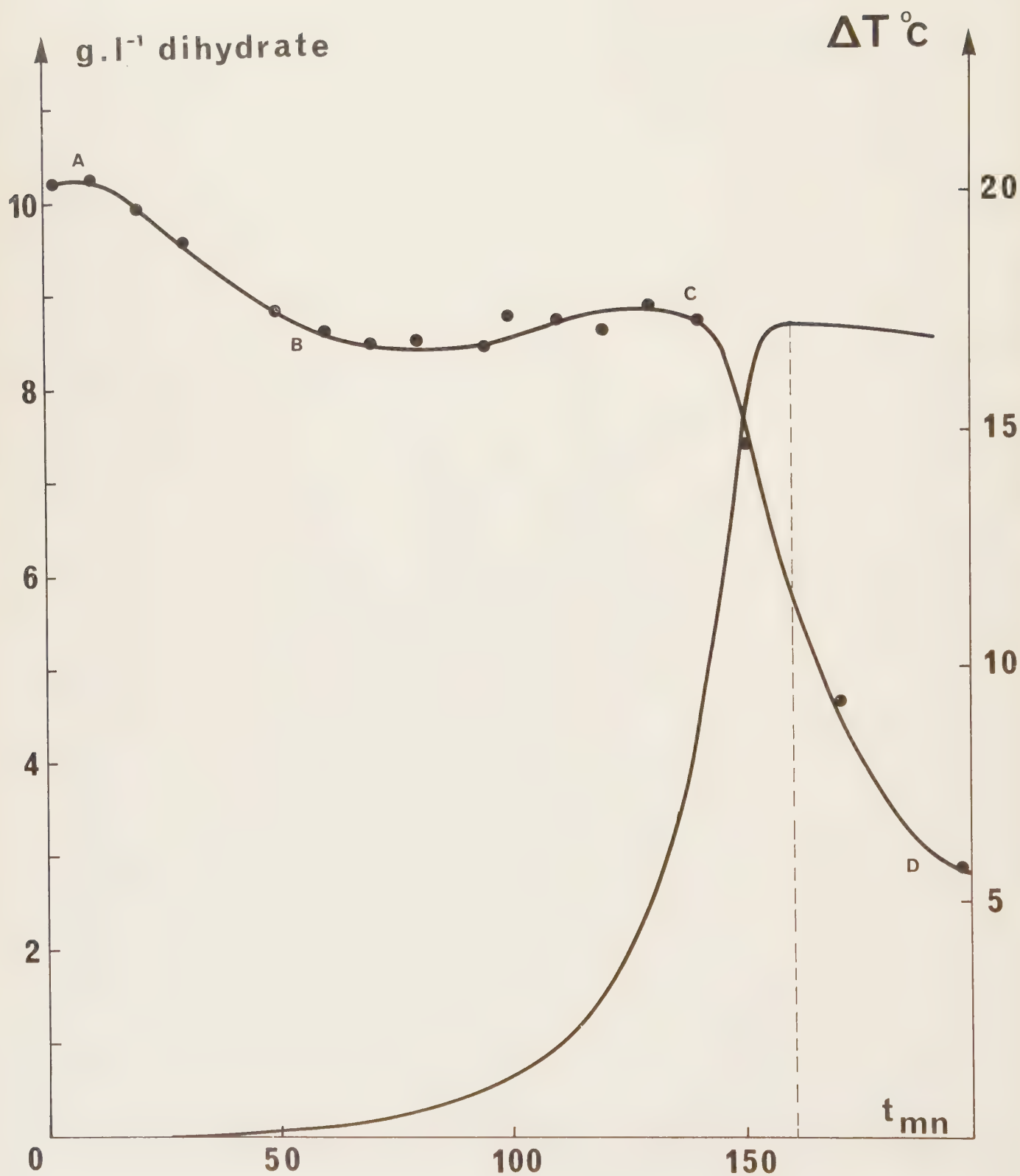


Figure 15 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate monosodique (à 0,5 g.l<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>) et thermogramme correspondant.

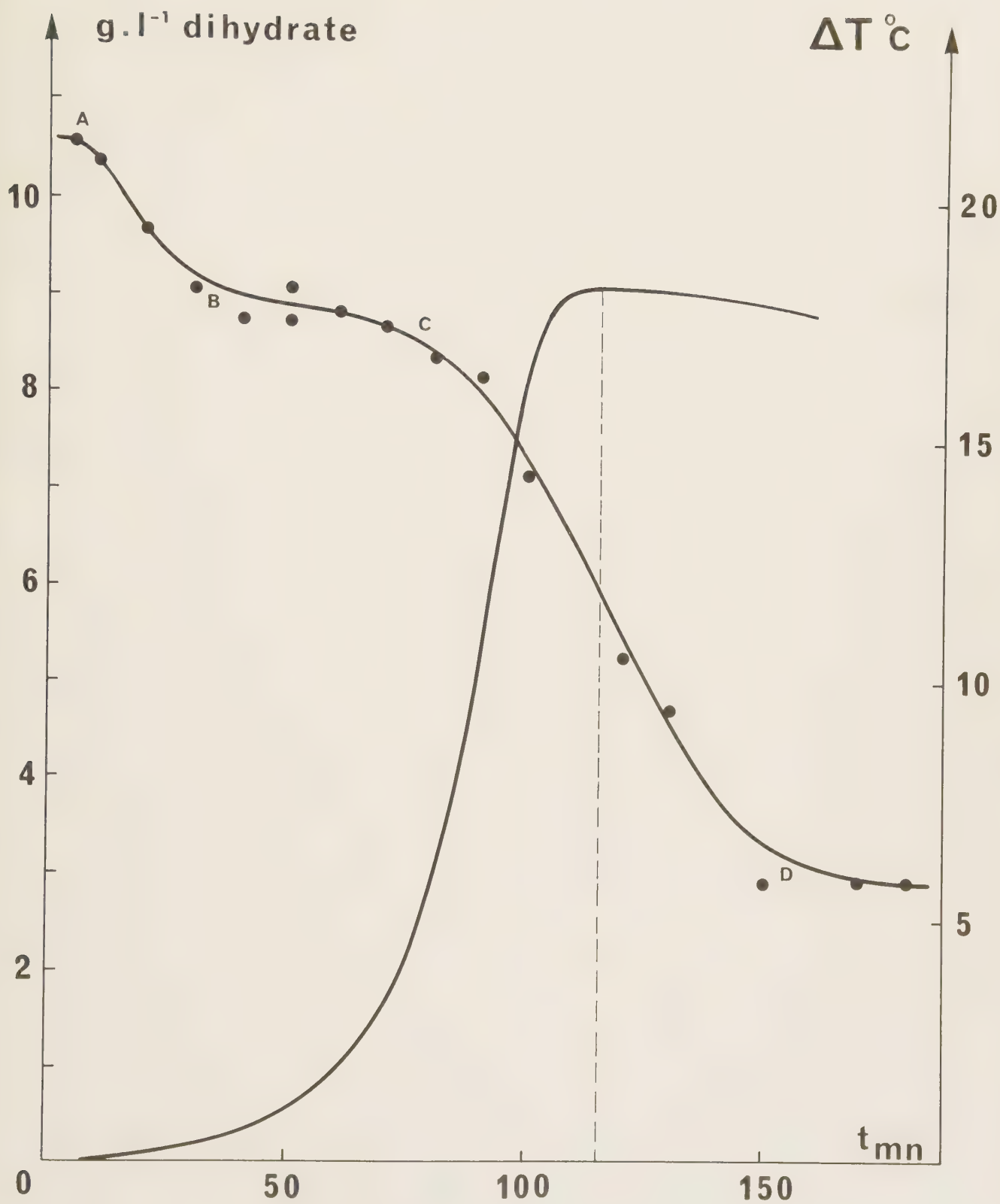


Figure 16 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate disodique (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$ ) et thermogramme correspondant.

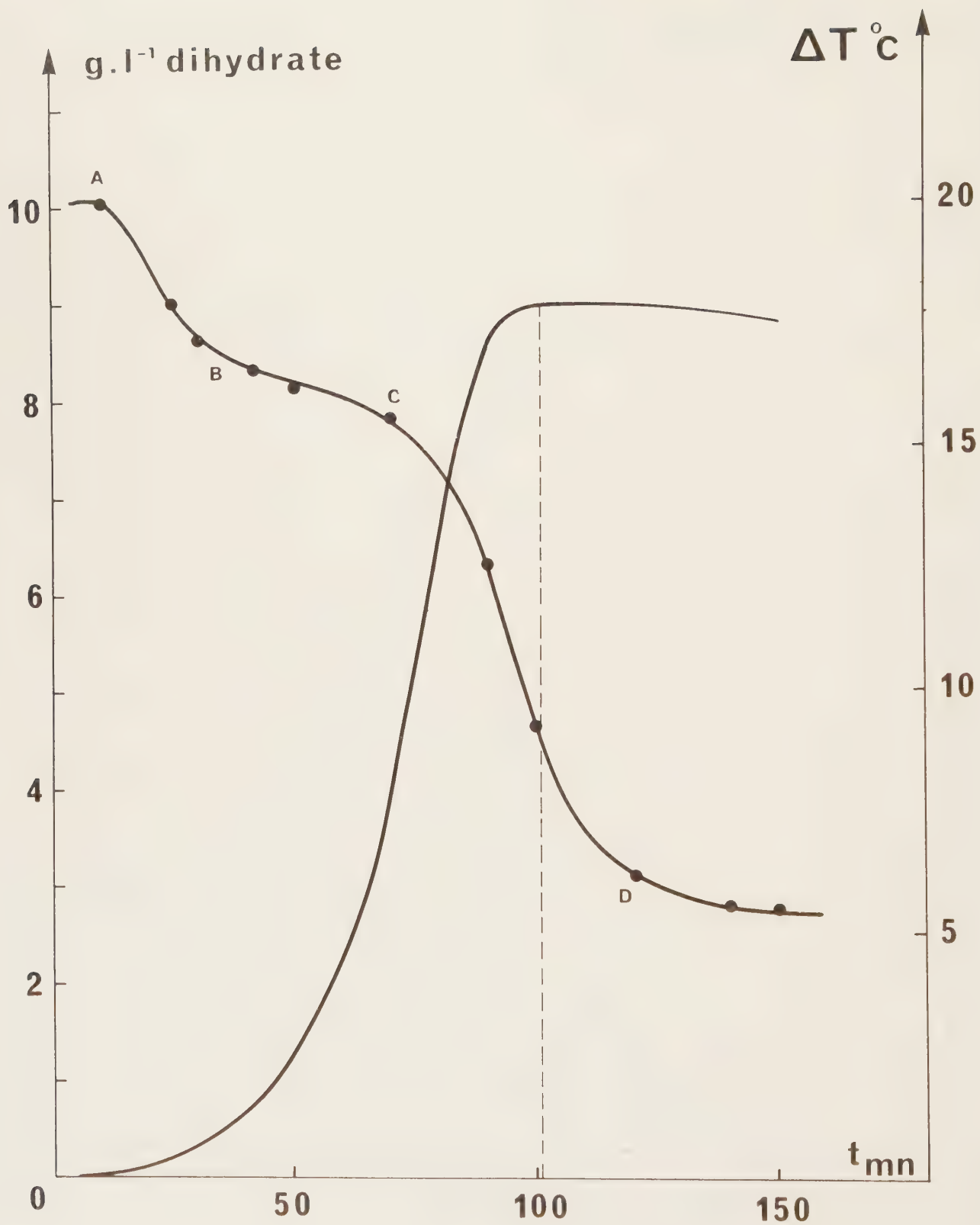


Figure 17 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate trisodique (à 0,5 g.l<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>) et thermogramme correspondant.

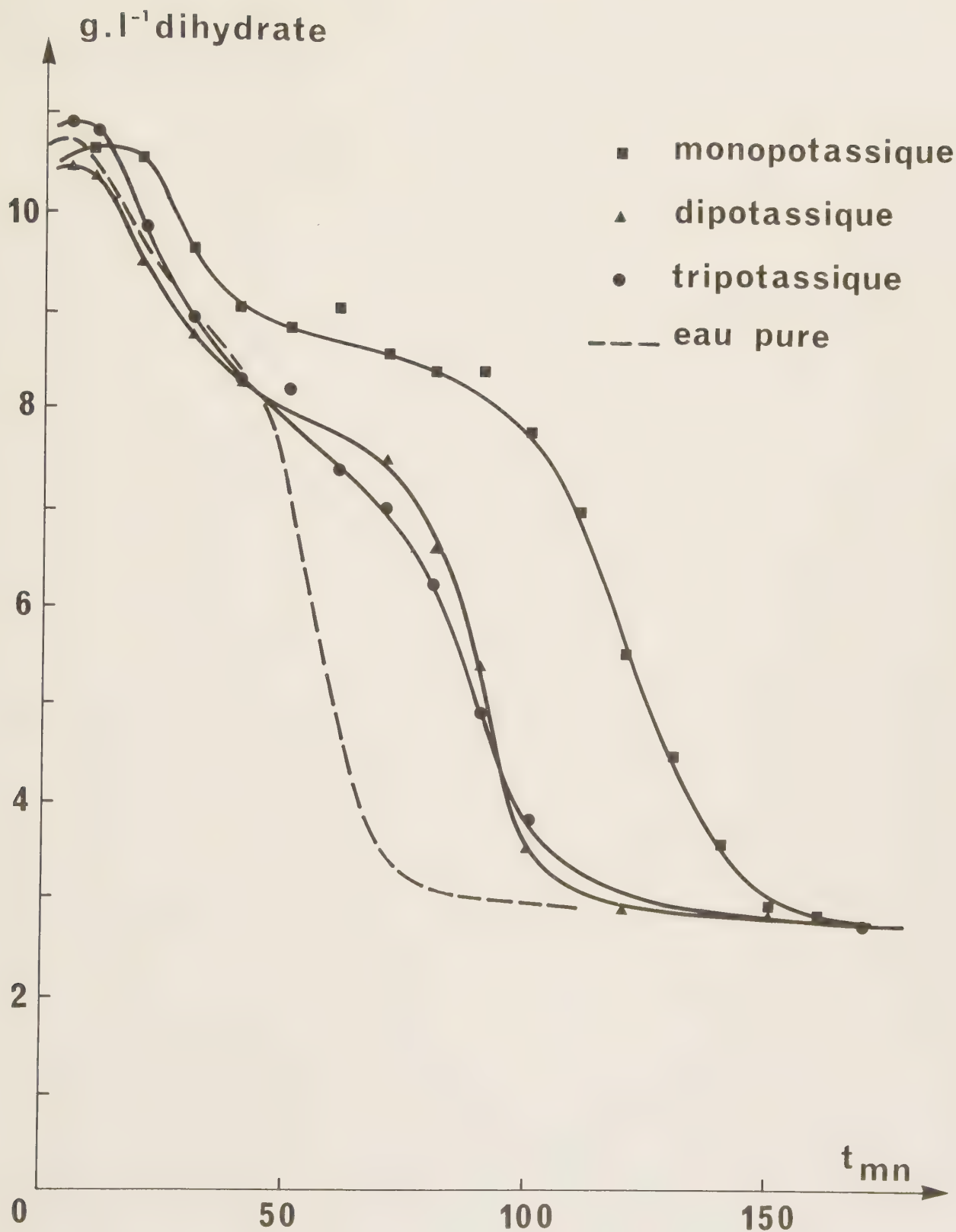


Figure 18 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en milieu pur et en présence de phosphates de potassium (à  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{K}^+$ ).

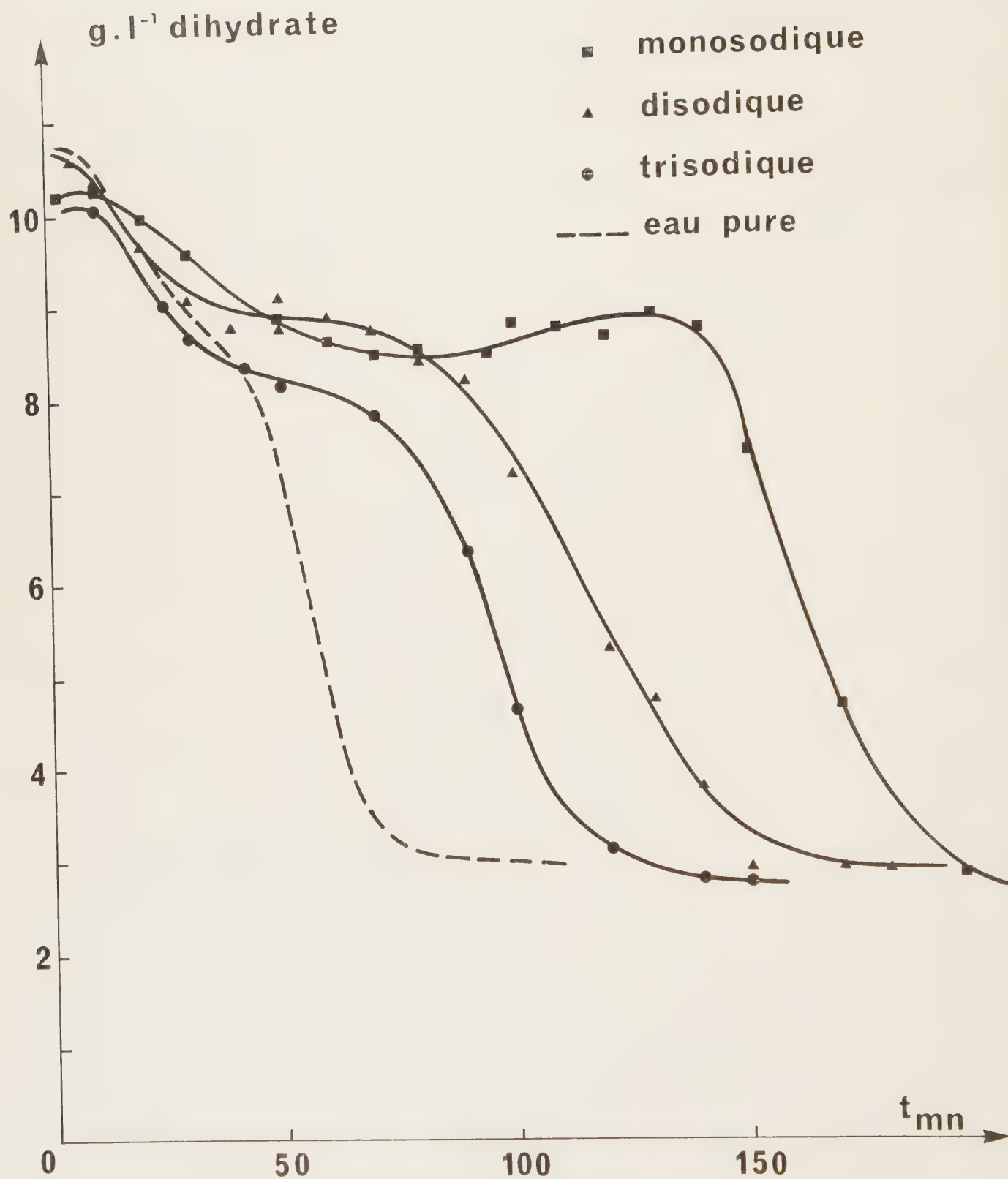


Figure 19 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en milieu pur et en présence de phosphates de sodium (à 0,5 g.l<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>).

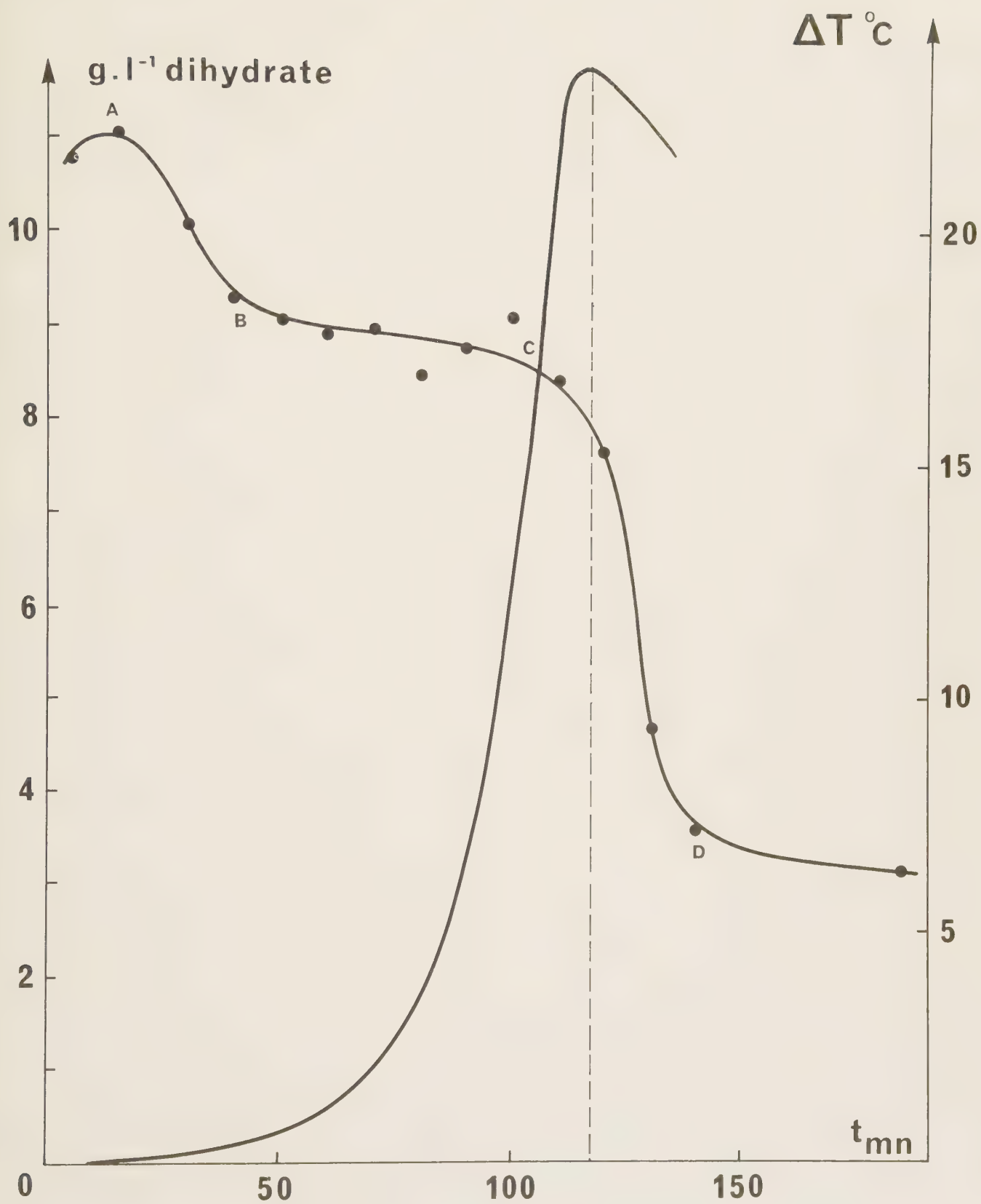


Figure 20 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence d'acide phosphorique à 1 % et thermogramme correspondant.

l'évolution de la concentration en dihydrate.

La courbe de la figure 21, relative au phosphate monocalcique, est semblable à celle correspondant à l'hydratation en présence ce phosphate monosodique (Figure 15). Il est intéressant de constater que ces deux derniers phosphates, qui retardent le plus la prise, ont des courbes de variations de concentration en dihydrate du même type.

#### Remarque

Dans le cas du phosphate monocalcique, nous ne pouvons pas (sans utiliser d'atomes marqués) doser séparément le calcium introduit sous forme de phosphate comme modificateur et le calcium résultant de la dissolution du semihydrate. On peut penser cependant que la courbe de la figure 21 est assez représentative des variations de la concentration en calcium.

#### b) Evolution des concentrations en alcalins ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ ) et en phosphore

Nous avons représenté sur la figure 22 l'évolution de la teneur en phosphate (exprimée en phosphore) en fonction du temps, dans le cas de quelques adjuvants.

Nous constatons qu'au moins la moitié du phosphore initialement présent a disparu de la solution intersticielle, en moins de deux minutes. Sa concentration décroît rapidement vers une valeur proche de zéro.

Quant à l'analyse des alcalins, elle a conduit aux résultats suivants.

Dans le cas des phosphates de potassium (Figure 23), l'allure des courbes est semblable pour les trois sels. Le cation se comporte comme le phosphore dans les premiers temps de la prise pour atteindre cependant une concentration non négligeable aux alentours de 0,3 gramme par litre vers 20 minutes.

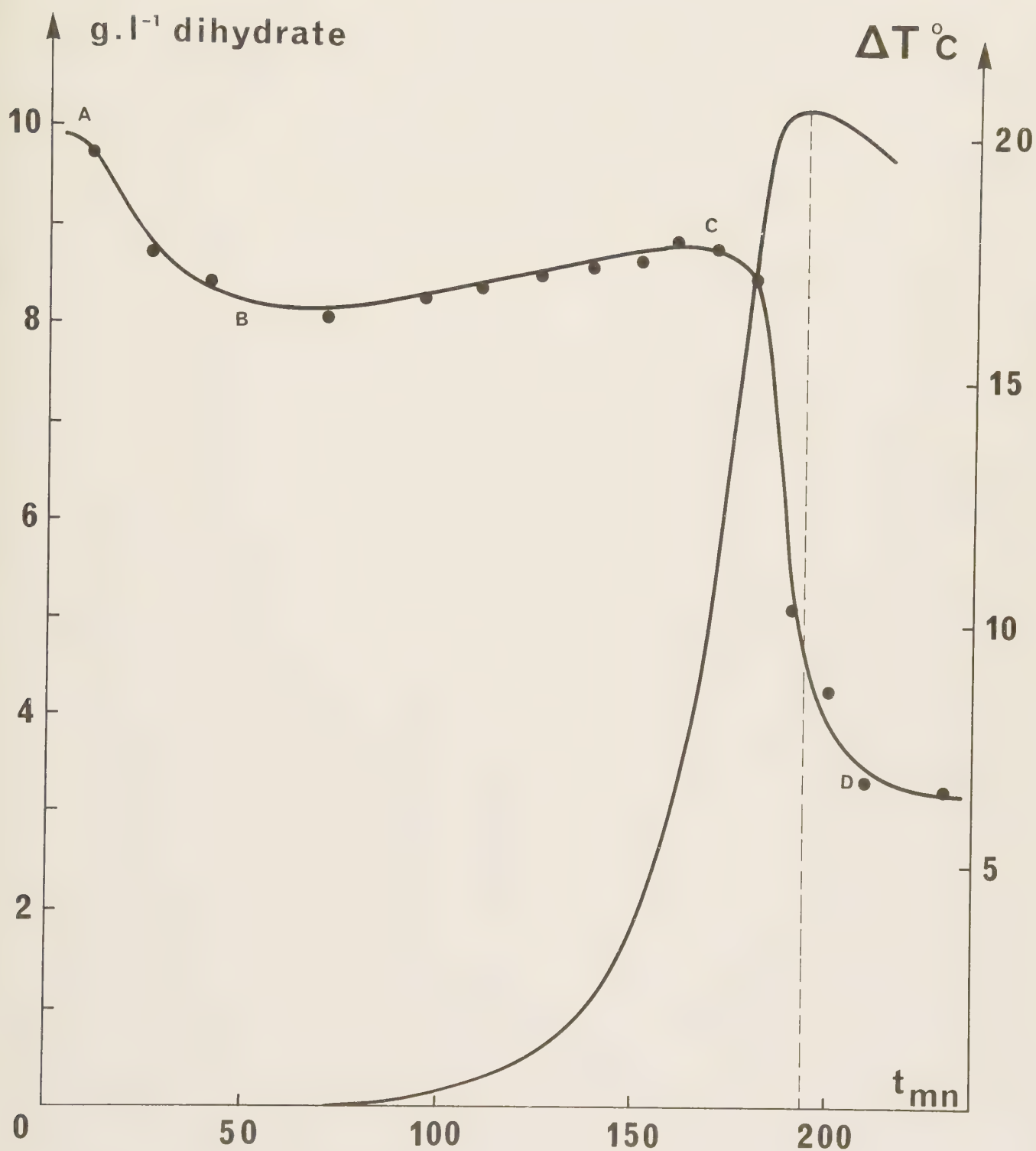


Figure 21 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate monocalcique et thermogramme correspondant.

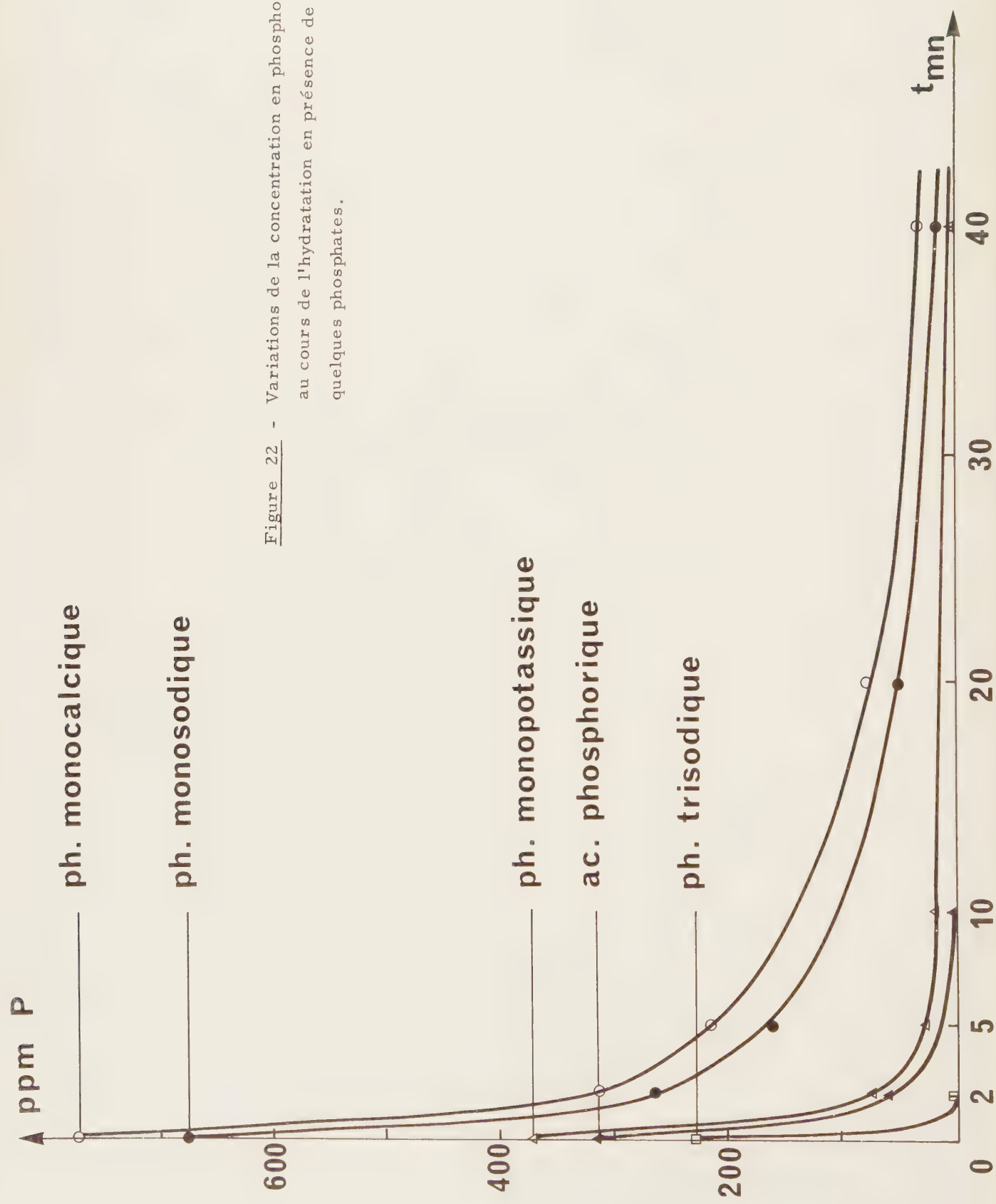
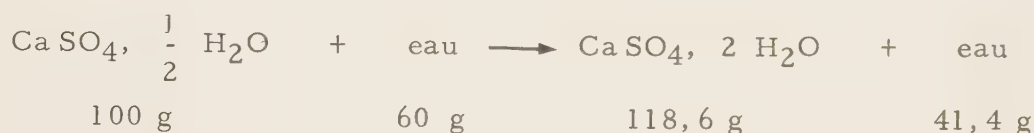


Figure 22 - Variations de la concentration en phosphore  
au cours de l'hydratation en présence de  
quelques phosphates.

A partir de ce moment, la solution intersticielle se concentre progressivement en potassium parallèlement à la consommation d'eau qu'implique l'hydratation.

En effet si l'on hydrate 100 g de semihydrate, on peut écrire la réaction :



L'adjuvant étant dissous dans l'eau de gâchage, il se concentre en cours de prise.

Donc, il semble qu'à partir de 20 minutes, la remontée observée sur les courbes soit pour une grande part représentative de la cinétique de cristallisation du dihydrate.

En fait, l'écart entre le minimum observé vers 20 minutes et le maximum atteint en fin de prise est trop grand pour être uniquement imputable à la consommation d'eau par hydratation. Il faut donc admettre qu'une partie du potassium revient en solution au cours de la prise.

Dans le cas du sodium, nous constatons que les courbes, représentées sur la figure 24, sont très différentes. Les concentrations sont stables pendant la majeure partie de l'hydratation pour évoluer en fin de prise de manière désordonnée.

Si l'on tient compte de la consommation en eau par l'hydratation, les paliers observés sur les trois courbes traduisent en fait des chutes de concentrations qui s'accroissent en fin de prise.

#### Remarque

Ayant constaté la disparition de ces cations, nous avons cherché à mettre en évidence leur répartition dans les cristaux de dihydrate formés en leur présence. Cette analyse a été réalisée sur un spectromètre dispersif à rayons X adapté sur un microscope à balayage CAMECA.

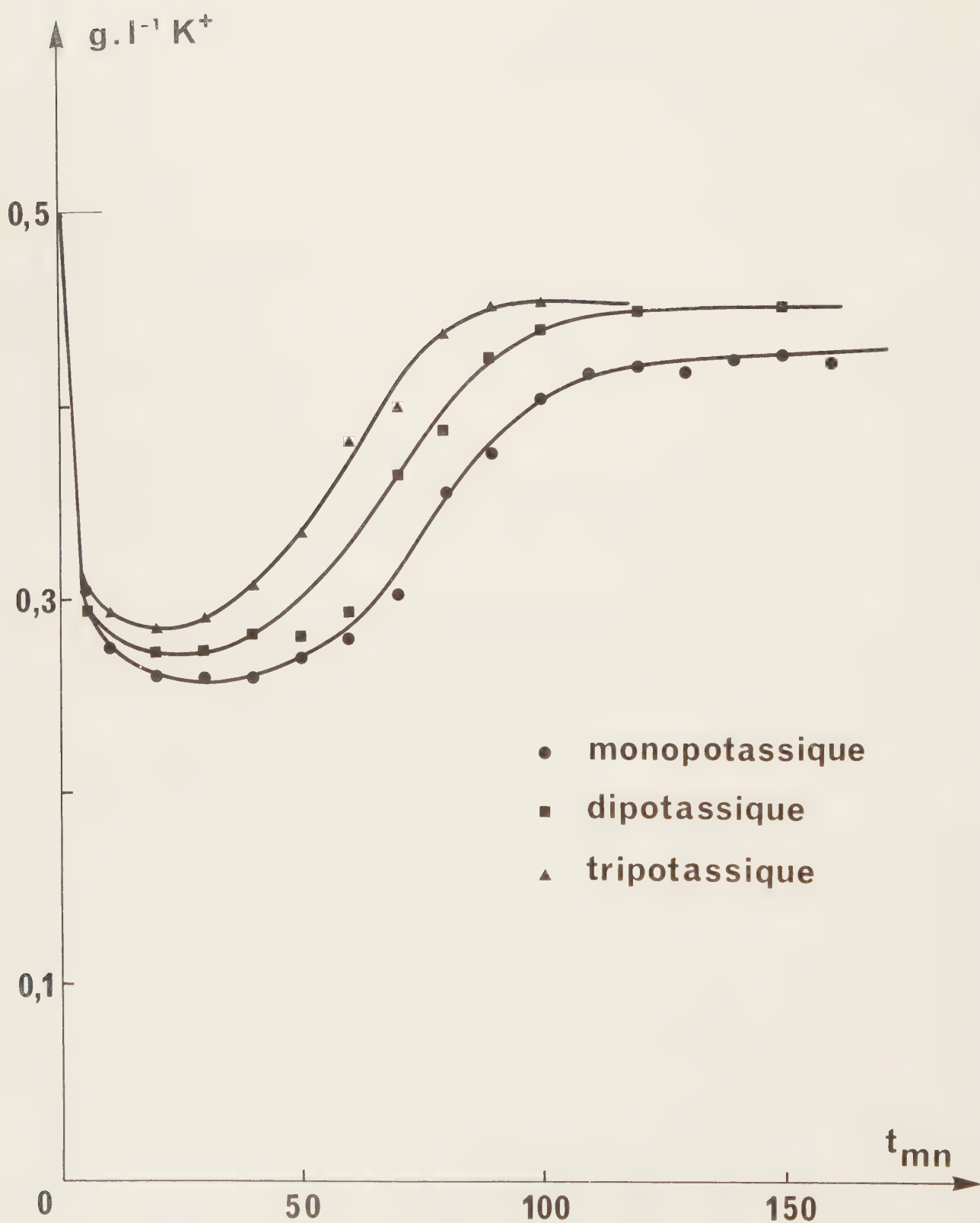


Figure 23 - Variations de la concentration en potassium au cours de l'hydratation en présence des phosphates potassiques.

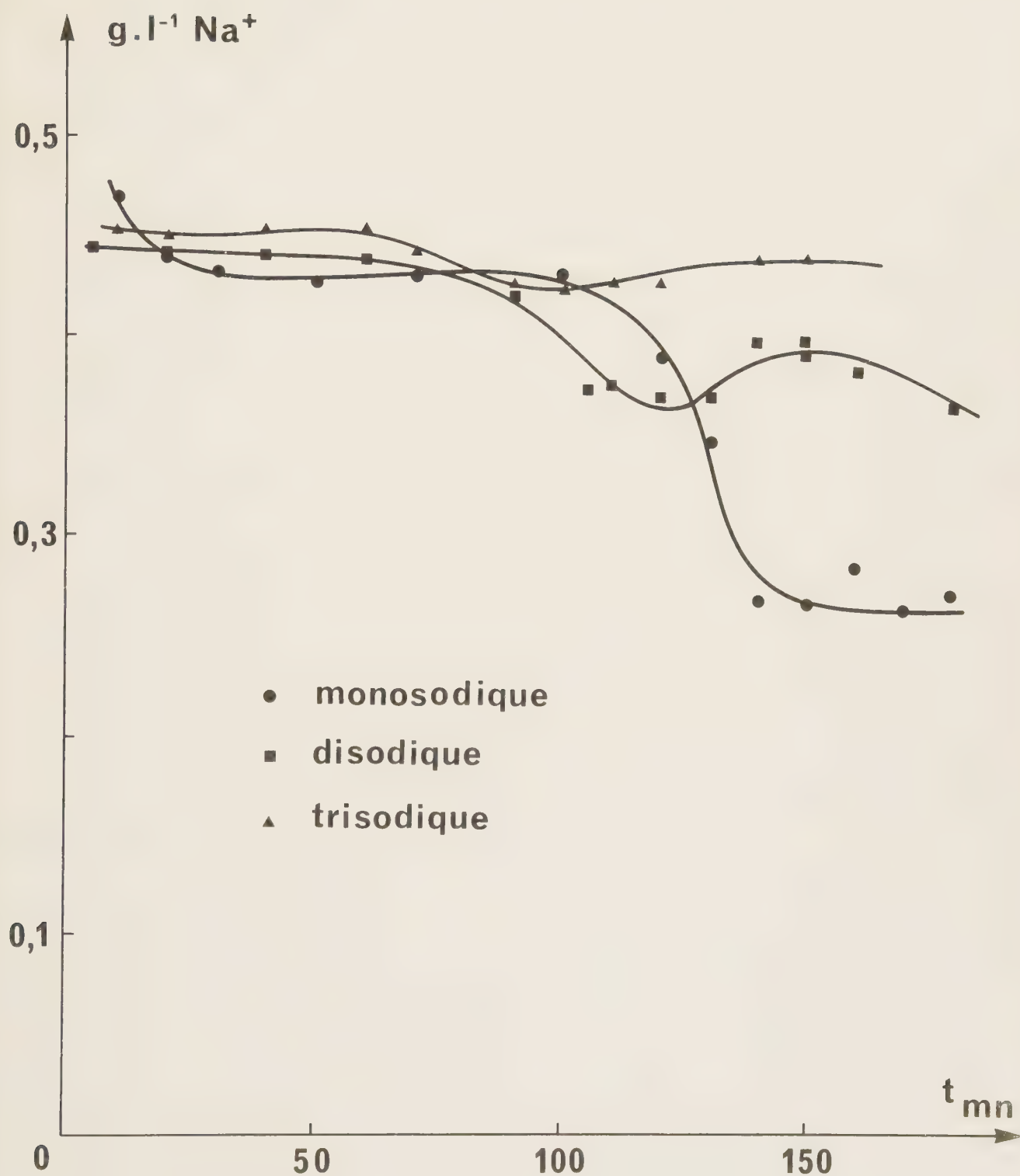


Figure 24 - Variations de la concentration en sodium au cours de l'hydratation en présence des phosphates sodiques.

Malheureusement, nos concentrations en adjuvants se sont révélées trop faibles pour nous permettre d'obtenir de bons résultats, les teneurs en potassium et sodium ne dépassant pas le pouvoir limite de détection de l'appareil.

### 3° / Discussion

- Il est vraisemblable que, si tôt le maximum de concentration atteint (point A), le taux de sursaturation élevé favorise l'apparition de germes plus ou moins bien définis du point de vue cristallographique et recouvrant partiellement ou complètement les grains de semihydrate.

- D'autre part, la chute des teneurs en phosphore s'explique par la formation en solution (47) (en présence d'acide phosphorique) du complexe  $[Ca(H_2O)_x, H_2PO_4]^+$  qui évolue vers le composé  $CaHPO_4 (+ H^+)$ , se fixant sur ces germes par épitaxie ou y pénétrant par syncristallisation.

Il n'est pas exclu qu'en présence de phosphates un complexe du même type se forme pour jouer un rôle semblable.

- Sur les courbes traduisant l'évolution de la sursaturation par rapport au dihydrate, la chute AB peut correspondre à la cristallisation d'une quantité très faible de gypse, non décelable sur les thermogrammes ou par toute autre méthode. En effet, si l'on suppose que la dissolution du semihydrate est très ralentie par le recouvrement des grains par les germes, la chute AB de 11 grammes par litre à environ 9 grammes par litre de dihydrate correspond à la cristallisation d'une quantité de gypse de l'ordre de 0,08 % du poids de semihydrate gâché.

- Le palier BC traduit ensuite un équilibre entre la vitesse de dissolution du semihydrate et la vitesse de cristallisation du dihydrate.

On n'atteint plus la valeur maximum de la concentration ( $11 \text{ g.l}^{-1}$ ) car le gypse cristallise au fur et à mesure que le semihydrate se dissout pour maintenir un taux de sursaturation moyen.

- Nous avons noté que le palier BC était d'autant plus long que la concentration en  $P_2O_5$  augmentait. En effet, moins les germes sont purs, plus leur évolution vers une structure propre à faciliter la cristallisation du dihydrate sera lente.

C'est pour cela que l'on a observé dans le cas de fortes concentrations en  $P_2O_5$  (phosphates monosodique et monocalcique) un déplacement de l'équilibre vers la dissolution du semihydrate, provoquant ainsi le deuxième maximum C du taux de sursaturation.

#### Remarque

Bien que tous les adjuvants employés soient présents en faible quantité, il est possible qu'ils entraînent une modification de la solubilité ou de la vitesse de dissolution du semihydrate et du gypse. On sait, en particulier, que leur solubilité dans des solutions d'acide phosphorique augmente quand la teneur en  $P_2O_5$  croît et présente un maximum pour des concentrations de 15 à 20 % de  $P_2O_5$  (48). Cependant, compte tenu des faibles concentrations auxquelles nous utilisons les phosphates dans cette étude (inférieure à 1,5 % de  $P_2O_5$ ), les modifications de solubilités sont probablement très faibles et ne doivent pas être prises en considération.

## QUATRIEME PARTIE

### HYDRATATION EN PRESENCE DE PROTEINES DEGRADEES

Des retardateurs à base de protéines dégradées sont employés dans l'industrie pour accroître la période de maniabilité de la pâte.

Nous avons déjà signalé que l'action de ces retardateurs se traduit par un décalage de la prise causé par un allongement de la période d'induction. Il n'est donc pas étonnant de retrouver après l'hydratation (planche VIII) des faciès voisins de ceux observés en milieu pur.

Pour un de ces adjuvants, l'analyse chimique a conduit à une courbe (Figure 25) dont l'allure est nettement différente des précédentes et montre que le mode d'action de ce type de retardateur n'est pas du tout le même que celui des phosphates.

En effet, la saturation en semihydrate est instantanée mais le taux de sursaturation reste maximum pendant longtemps, ce qui montre que la germination est bloquée et que la cristallisation ne semble pas pouvoir se faire.

Au bout d'une heure environ, la courbe retrouve une allure caractéristique. La cristallisation a lieu avec une vitesse normale ; ceci est confirmé par l'examen microscopique du produit hydraté.

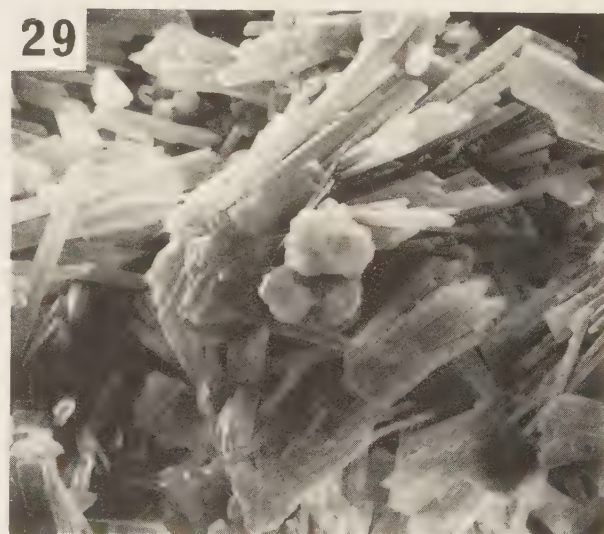
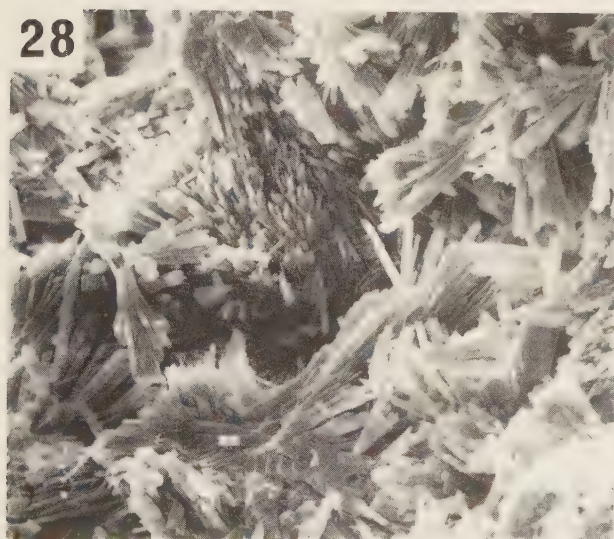
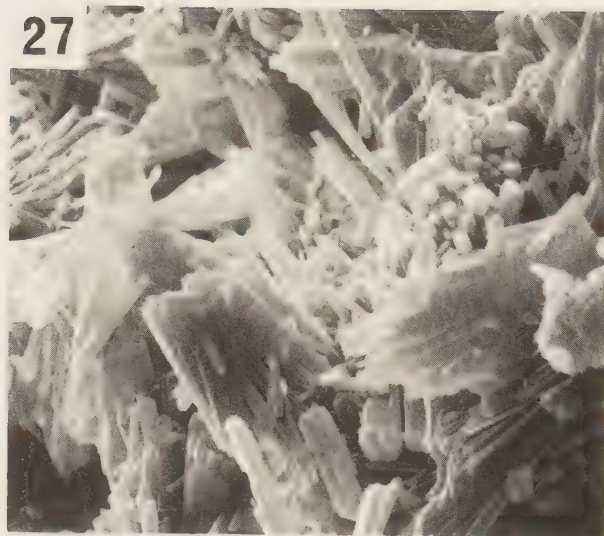
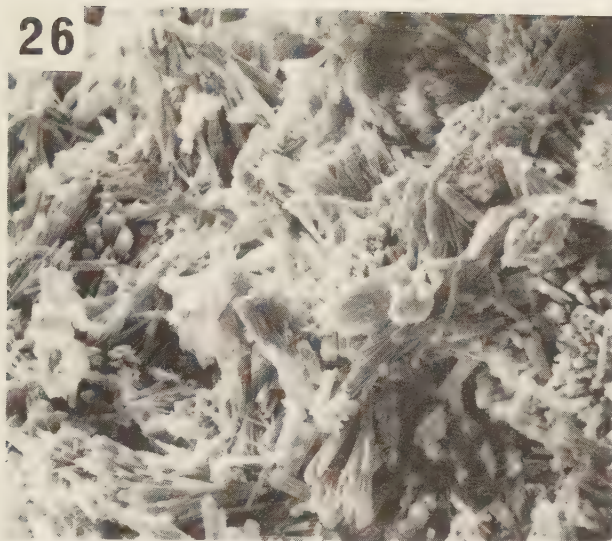


Planche VIII - Produits d'hydratation du plâtre de semihydrate en présence de deux retardateurs à base de protéines dégradées (fractures)

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| 26 - Retardateur 1 à 0,3 ‰ (150') | 600 X   |
| 27 - Retardateur 1 à 0,3 ‰ (150') | 1 500 X |
| 28 - Retardateur 2 à 1 ‰ (140')   | 600 X   |
| 29 - Retardateur 2 à 1 ‰ (140')   | 1 500 X |

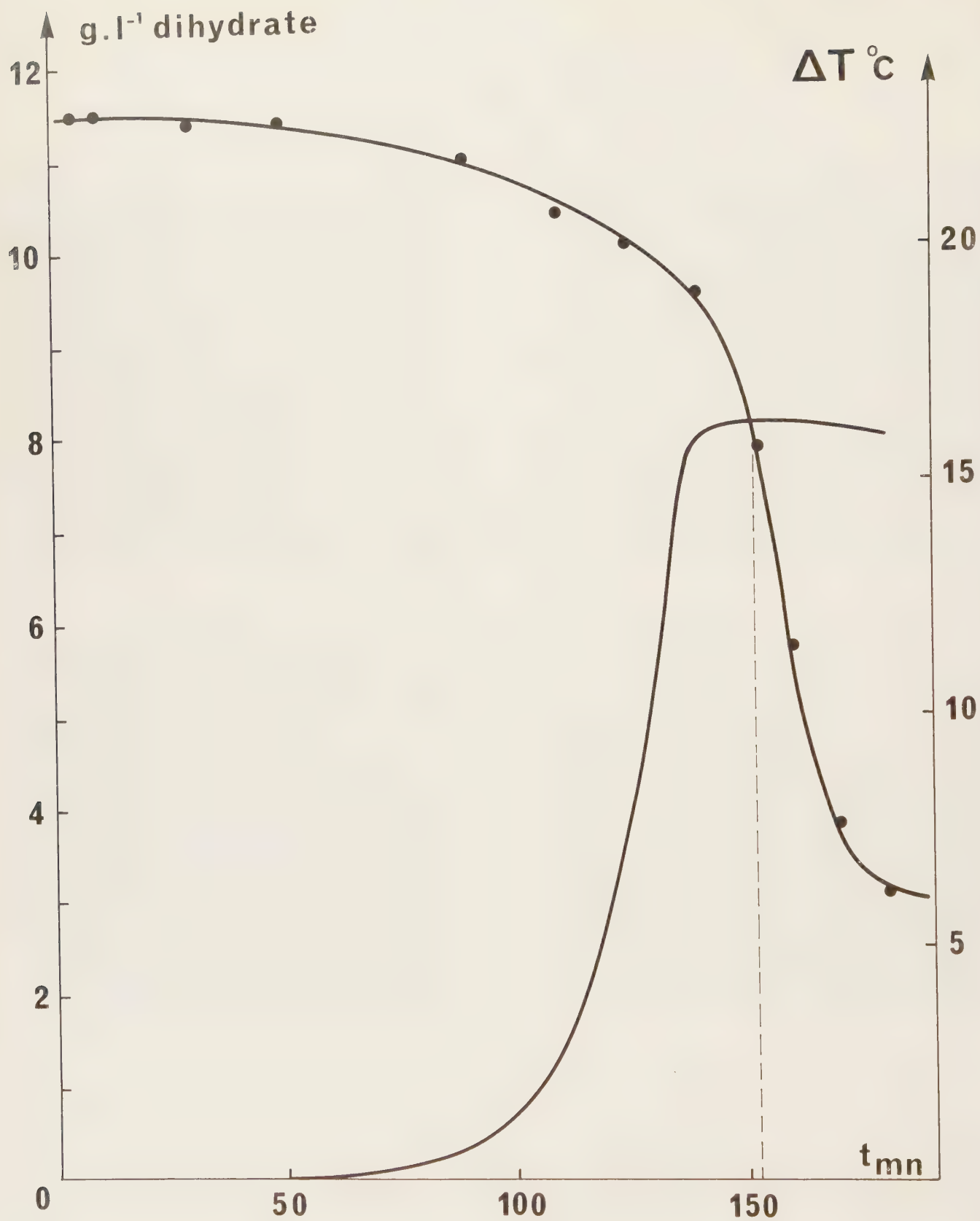


Figure 25 - Evolution de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de protéines dégradées (à 0,3 ‰) et thermogramme correspondant.

## CONCLUSION

Le but de ce travail a été la recherche d'éléments nouveaux pouvant contribuer à définir avec plus de précision le mécanisme régissant l'hydratation des suspensions de semihydrate en présence de modificateurs de prise, en particulier des phosphates.

Nous avons utilisé trois méthodes d'investigation : la calorimétrie, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique. L'ensemble de nos résultats apporte des arguments sérieux en faveur de la théorie de dissolution-cristallisation émise par LE CHATELIER.

La calorimétrie nous a conduit essentiellement à la détermination des temps de fin de prise. Nous avons montré en outre que des essais d'interprétation cinétique des thermogrammes n'exigeaient pas que soient réalisées de parfaites conditions d'adiabaticité.

La microscopie électronique à balayage s'est montrée particulièrement révélatrice de l'état de cristallisation des produits hydratés et a permis de juger l'effet d'un adjuvant donné sur le faciès cristallin du gypse, la forme et le feutrage des cristaux.

L'analyse chimique de la phase liquide au cours de l'hydratation a nécessité la mise au point de techniques de séparation des phases quelle que soit la consistance de la pâte. Elle a permis le tracé des courbes de variations de concentration en dihydrate en fonction du temps en présence de modificateurs de prise comme l'acide citrique, des phosphates et des protéines dégradées.

L'examen des courbes nous a conduit à préciser le mode d'action de ces retardateurs.

- L'acide citrique et les protéines dégradées semblent agir essentiellement sur la vitesse de cristallisation du dihydrate mais selon deux processus différents : l'acide citrique ralentit la cristallisation de manière continue du début à la fin de l'hydratation ; les protéines la bloquent complètement dès le départ en empêchant la germination.

- Les phosphates par contre se manifestent principalement par un ralentissement de la vitesse de dissolution du semihydrate.

Dans le cas d'une hydratation réalisée en présence de phosphates nous avons montré que le phosphore disparaissait très rapidement de la solution intersticielle pour entrer dans les germes.

L'analyse des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  a montré que ces deux éléments se comportaient différemment dans la suspension. Une partie du sodium semble être consommée de manière régulière pendant l'hydratation et plus intensément en fin de prise. Le potassium par contre disparaît en partie dès le début de l'hydratation probablement par adsorption sur le semihydrate ou sur les germes. La remontée observée sur les courbes représente d'une part un retour en solution de l'élément et d'autre part une concentration par appauvrissement en eau résultant de l'hydratation.

Nous avons constaté en outre que quelle que soit la nature des phosphates utilisés, l'importance du retard à l'hydratation n'est pas sensiblement modifiée, ce qui tend à prouver que la modification du processus de prise est à attribuer essentiellement à la présence des ions phosphate.

ANNEXE N° 1

METHODE DE CORRECTION DES INTERACTIONS DANS LE CAS DE  
L'ANALYSE CHIMIQUE DE LA PHASE AQUEUSE  
PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

---

A - CORRECTION DES INTERACTIONS SUR LE CALCIUM

Le calcium est un des éléments les plus sensibles aux interactions chimiques (49), causées par une différence entre les absorptions de l'élément en milieu pur et en présence d'éléments étrangers.

Dans le cas de l'hydratation en milieu pur, les solutions à analyser ne contiennent qu'un ion étranger :  $\text{SO}_4^{2-}$ . Pour que l'interaction ne se manifeste pas, il suffit de préparer les étalons en calcium à partir de sulfate de calcium.

Signalons que si la concentration en dihydrate varie, comme nous l'avons déjà dit, de 11,1 à 2,65 grammes par litre dans l'eau intersticielle, cela veut dire que la teneur en calcium dans les solutions diluées 100 fois en vue d'analyse varie de 6,1 à 25,8 ppm. Les étalons utilisés ont donc des concentrations en calcium comprises entre 0 et 30 ppm.

Mais si l'on ajoute un modificateur de prise sous forme dissoute dans l'eau de gâchage, ce produit se retrouve dans les solutions à analyser et interfère sur le calcium.

Le problème se complique quand on considère que si la teneur en calcium varie dans les solutions en fonction du temps, il en est de même pour la teneur en adjuvant.

Parfois même, deux ions constituant un sel modificateur de prise peuvent avoir des teneurs évoluant différemment avec le temps. C'est le cas des phosphates que nous avons étudiés.

Nous décrirons deux méthodes employées dans notre étude pour corriger les interactions.

#### 1° / Saturation en ion gênant

Le saturateur est un ion gênant ajouté en excès dans les solutions afin que son interaction avec l'élément dosé soit considérée comme constante (49).

Nous avons utilisé cette méthode dans le cas de l'hydratation en présence d' $\text{H}_3\text{PO}_4$ , l'ion phosphate interagissant sur le calcium de manière non négligeable. Mais dans ce cas, et nous l'avons vu au chapitre III, le dosage du phosphate dans les solutions a montré qu'il disparaissait très vite après le gâchage. La correction n'était donc pas indispensable.

#### 2° / Abaques de correction

Au cours de notre étude sur la sursaturation, nous avons utilisé entre autres adjuvants des phosphates alcalins (mono, di, trisodique, mono-, di-, tripotassique) à des concentrations déjà précisées au premier chapitre. Chacun de ces sels est composé de deux ions perturbateurs. Dans ce cas, il faut commencer par doser chacun de ces ions dans les solutions.

Le problème a été simplifié par la baisse très rapide des teneurs en ion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans tous les cas (voir chapitre III). Nous n'avions donc plus à considérer que les concentrations en éléments alcalins.

##### a) Cas du potassium

L'eau de gâchage contenant 0,5 gramme par litre de potassium, les solutions diluées 100 fois en vue d'analyse contiennent entre 0 et 5 ppm de potassium. Les teneurs en potassium variant au cours de la prise, il a fallu voir dans quelle mesure l'interaction variait avec les teneurs en calcium et celles en potassium.

Nous avons préparé des solutions contenant 5, 10, 15, 20, 25 et 30 ppm de calcium, chacune divisée en six parties contenant 0, 1, 2, 3, 4 et 5 ppm de potassium. Soit au total 36 solutions.

Pour ne pas introduire d'anion étranger, le potassium a été ajouté sous forme de sulfate.

L'analyse a montré que pour une concentration donnée en calcium inférieure à 25 ppm, l'interaction est la même quelle que soit la concentration en potassium.

Le tableau récapitulatif (tableau I) montre que, dans le cas d'une hydratation en présence de phosphate de potassium, il suffit, pour corriger la courbe, de diminuer chaque concentration en gypse d'une valeur moyenne de 0,15 gramme par litre. Ceci n'affecte pas singulièrement l'allure de la courbe (voir figure 26).

#### b) Cas du sodium

Nous avons procédé de la même manière pour se rendre compte de l'interaction du sodium sur le calcium. Les résultats sont un peu différents de ceux obtenus précédemment pour le potassium.

L'interaction se manifeste quelle que soit la concentration en sodium (de 1 à 5 ppm) pour des teneurs en calcium inférieures à 15 ppm. Elle est de + 2 % pour 10 ppm et de + 4 % pour 5 ppm.

La correction des courbes s'effectue donc par une diminution des concentrations en dihydrate d'une valeur constante de 0,10 gramme par litre à partir de 5 grammes par litre environ (ex. figure 27).

On peut illustrer ce résultat de manière plus claire : si au temps  $t$  on a trouvé par analyse une concentration de 4 grammes de dihydrate par litre dans la solution intersticielle, la valeur vraie de la concentration à cet instant sera 3,90 grammes par litre, l'erreur de 0,10 gramme par litre par excès trouvée étant imputable à la présence du sodium.

| Concentrations en calcium vraies dans les solutions analysées<br>(en ppm)                                                    | 5      | 10     | 15      | 20     | 25    | 30    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|---------|--------|-------|-------|
| Concentrations en dihydrate en g.l <sup>-1</sup> dans des solutions<br>intersticielles correspondant aux valeurs précédentes | 2,15   | 4,29   | 6,44    | 8,59   | 10,74 | 12,88 |
| Concentrations en calcium trouvées par analyse dans les<br>solutions (en ppm)                                                | 5,35   | 10,3   | 15,4    | 20,4   | 25    | 30    |
| Concentrations en dihydrate en g.l <sup>-1</sup> correspondantes                                                             | 2,30   | 4,42   | 6,61    | 8,76   | 10,74 | 12,88 |
| Erreur en % causée par la présence de potassium                                                                              | + 7 %  | + 3 %  | + 2,6 % | + 2 %  | 0     | 0     |
| Erreur en grammes de dihydrate par litre                                                                                     | + 0,15 | + 0,13 | + 0,17  | + 0,17 | 0     | 0     |

Tableau I - Tableau récapitulatif de l'interaction, sur le calcium, du potassium à des teneurs comprises entre 0 et 5 ppm.

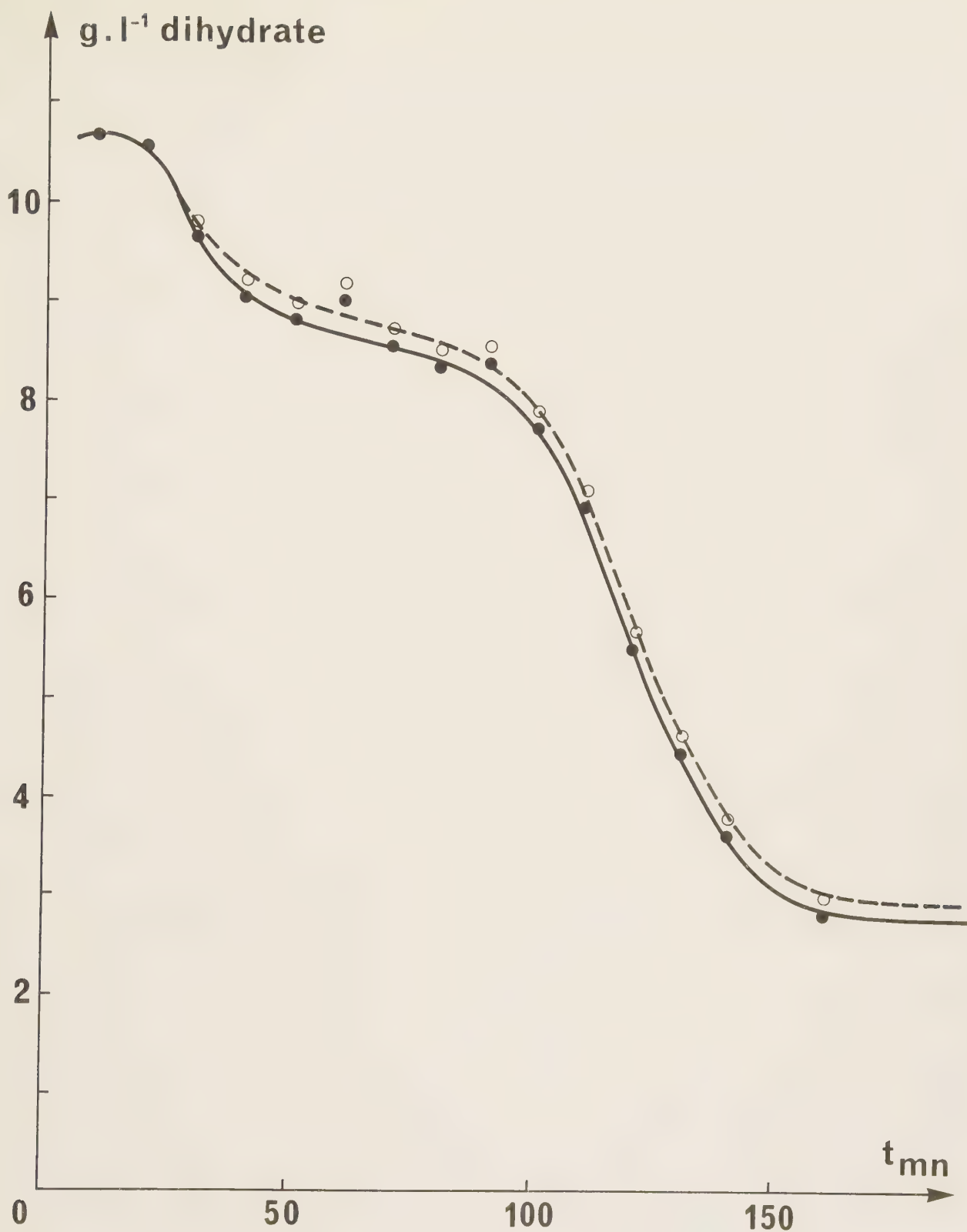


Figure 26 - Incidence de la correction de l'interaction, provoquée par la présence de potassium lors du dosage du calcium, sur la courbe de variation de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate monopotassique.  
Courbe corrigée en traits pleins.

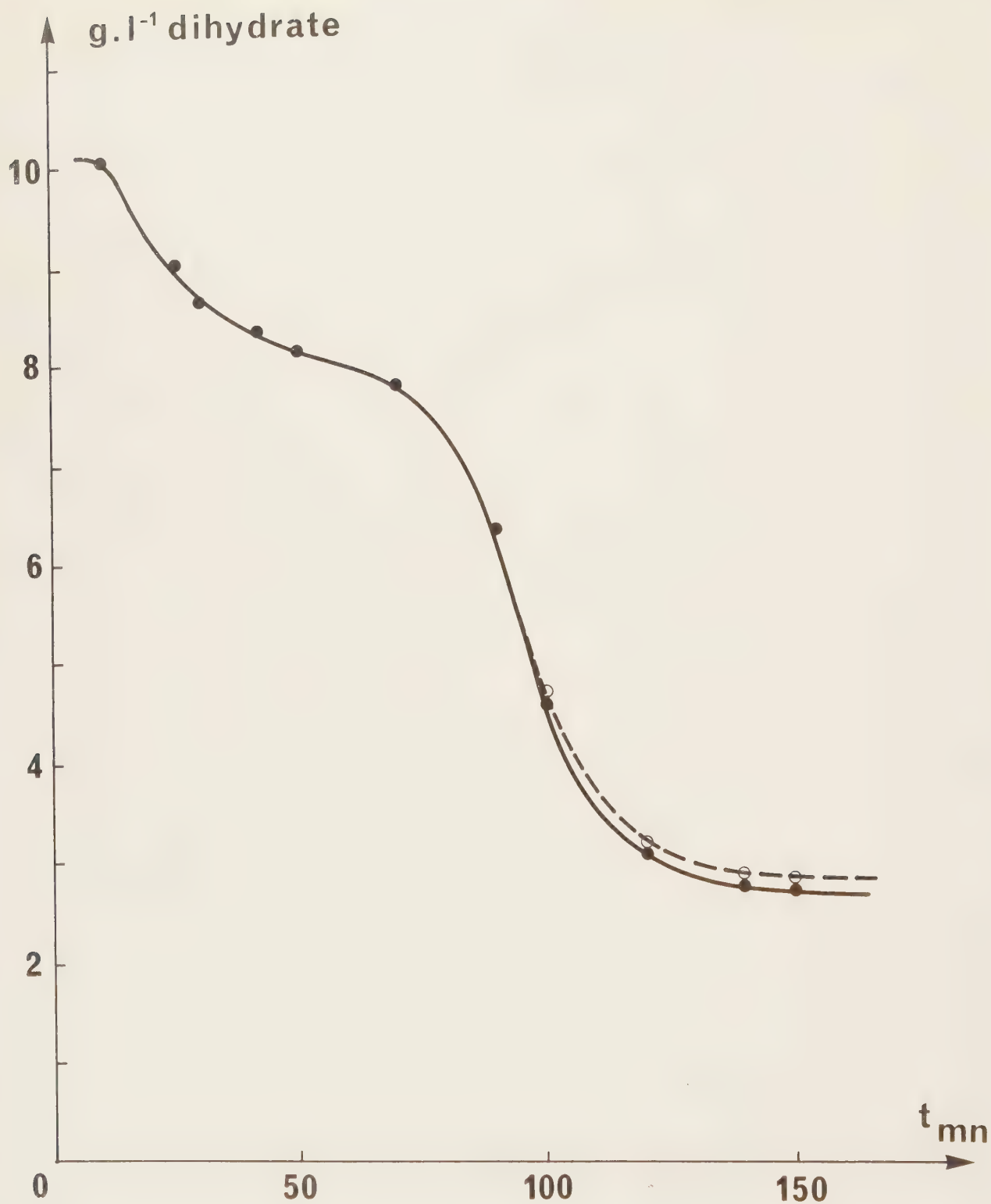


Figure 27 - Incidence de la correction de l'interaction, provoquée par la présence de sodium lors du dosage du calcium, sur la courbe de variation de la concentration en dihydrate au cours de l'hydratation en présence de phosphate trisodique. Courbe corrigée en traits pleins.

On constate qu'une petite portion des courbes est concernée par le cas où l'adjuvant est un phosphate de sodium.

Mais dans les deux cas, la correction ne modifie que légèrement les valeurs des concentrations ; l'interprétation n'aurait pas souffert de son absence.

#### Remarque

Un adjuvant ne provoque pas toujours une interaction lors du dosage du calcium. Dans le cas de l'acide borique par exemple, PINTA (49) note que dans certaines conditions de flamme,  $\text{BO}_3^{3-}$  n'interfère pas sur le calcium.

### B - CORRECTION DES INTERACTIONS SUR LES ALCALINS (K et Na)

Les 36 solutions utilisées dans le paragraphe précédent nous ont permis, par le dosage du potassium, de tracer des abaques de correction de l'interaction causée par le sulfate de calcium. A partir de ces abaques, nous avons corrigé les courbes de variation de concentrations en potassium données dans le chapitre III.

Nous avons procédé de la même manière pour le sodium.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- (1) A. LAVOISIER - Mém. Math. Phys., 1768, tome 5, 341
- (2) H. LE CHATELIER - Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Dunod éd., 1887
- (3) C. MARIGNAC - Ann. Chim. Phys., 1874, 1 (5), 274
- (4) W. MICHAELIS - Kolloid - Z., 1909, 5, 9
- (5) A. CAVAZZI - Kolloid - Z., 1913, 12, 196
- (6) P. ROHLAND - Z. Anorg. Chem., 1914, 89-90, 352
- (7) J. TRAUBE - Kolloid - Z., 1919, 25, 62
- (8) H. A. NEVILLE - J. Phys. Chem., 1926, 30, 1037
- (9) M. BAYKOFF - C. R. Acad. Sc., 1926, 182, 128
- (10) W. OSTWALD et P. WOLSKI - Kolloid - Z., 1920, 27, 78
- (11) P. P. BUDNIKOFF - Kolloid - Z., 1927, 42, 148
- (12) H. C. FISCHER - A S T M Bull., 1953, 192, 43
- (13) R. PIECE - Science et Techniques de l'industrie du plâtre, Session de Perfectionnement du C.A.S.T., I.N.S.A., Lyon, 20-24 septembre 1965
- (14) D. A. POWELL - Nature, 1956, 178, 428  
D. A. POWELL - Austr. J. of Appl. Sci., 1958, 9 (1), 24
- (15) E. EPELTAUER - Congrès Eurogypsum, Genève, 1961
- (16) W. C. HANSEN - Mat. Res. Stand., 1963, 3 (5), 359
- (17) K. SCHILLER et M. J. RIDGE - Mat. Res. Stand., 1964, 4 (3), 63
- (18) M. J. RIDGE - Austr. J. Appl. Sci., 1959, 10 (2), 218
- (19) M. J. RIDGE et R. D. HILL - Austr. J. Appl. Sci., 1960, 11, 180

- (20) M. J. RIDGE et G. R. BOELL - J. of Appl. Chem., 1962, 12, 437
- (21) L. CHASSEVENT - Ann. Chim., 1926, 10 (6), 244
- (22) H. B. WEISER et F. B. MORELAND - J. Phys. Chem., 1932, 36, 1
- (23) W. A. CUNNINGHAM, R. M. DUNHAM, L. L. ANTES - Ind. Eng. Chem., 1952, 44 (10), 2402
- (24) G. BECHERER et H. FIEDLER - Silikattechnik, 1955, 6 (7), 292
- (25) F. W. BIRSS et T. THORVALDSON - Can. J. Chem., 1955, 33, 870
- (26) M. J. RIDGE - Austr. J. Appl. Sci., 1958, 9 (2), 163
- (27) M. J. RIDGE - Nature, 1958, 182, 1224
- (28) M. J. RIDGE - Nature, 1959, 184 (4679), 47
- (29) M. J. RIDGE et H. SURKEVICIUS - Austr. J. Appl. Sci., 1960, 11 (3), 385
- (30) K. K. SCHILLER - J. Appl. Chem., 1964, 14, 209
- (31) M. MAGNAN - Congrès Eurogypsum, Stockholm, 1972
- (32) E. PICHERIT - L'industrie Céramique, avril 1964, 201-209
- (33) P. ROHLAND - Z. Elektrochem., 1908, 14, 421-422
- (34) M. J. RIDGE, H. SURKEVICIUS - J. of Appl. Chem., 1962, 12, 252-256
- (35) J. A. GOLOSOVKA - J. de Chim. Appl., 1951, 24 (1), 15-19
- (36) F. GRAF, F. RAUSH - Zement, Kalk, Gips, 1951, 5, 117-123
- (37) M. J. RIDGE - Rev. Pure and Appl. Chem., 1959, 10 (4), 243
- (38) K. SCHILLER - J. Appl. Chem., 1962, 12, 135
- (39) E. R. Mc CARTNEY et A. E. ALEXANDER - J. of Colloid Sc., 1958 13, 383
- (40) P. JOLIBOIS et L. CHASSEVENT - C. R. Acad. Sc., 1923, 177, 113-116
- (41) HULETT et ALLEN - J. Aler. Chem. Soc., 1902, 24, 667
- (42) G. CHARLOT - Les méthodes de la Chimie Analytique, 1966, Edit. Masson et Cie

- (43) R. D. HILL et M. J. RIDGE - Austr. J. of Appl. Sc., 1959,  
10 (2), 232
- (44) M. MURAT et G. JEANDOT - Rev. Mat. Constr., 1971, 674-675,  
313
- (45) F. M. LEA et R. W. NURSE - Trans. Faraday Soc., 1949, 5, 345
- (46) C. WALLACE et W. C. RIDDELL - Rock Products, 1954, 57, 109  
113 et 117
- (47) P. M. R. VERSTEEGH et J. T. BOONTJE dans A. V. SLACK  
"Phosphoric Acid", Part I, p. 331-362, Marcel  
Dekker, Inc., New York, 1968
- (48) A. A. TAPEROVA - Zh. Prikl. Khim., 1940, 13, 643  
A. A. TAPEROVA et M. N. SHULGINA - Zh. Prikl. Khim., 1945,  
18, 521
- (49) M. PINTA - Spectrométrie d'absorption atomique, tome I, Edit.  
Masson et Cie, 1971



TABLE DES MATIERES

---

|                                                              | Pages |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                           | 1     |
| CHAPITRE I - Etude bibliographique .....                     | 3     |
| A - Mécanisme de la prise .....                              | 3     |
| 1°/ Théorie colloïdale .....                                 | 4     |
| 2°/ Théorie de la cristallisation .....                      | 9     |
| B - Action des modificateurs de prise .....                  | 11    |
| CHAPITRE II - Méthodes expérimentales .....                  | 15    |
| A - Mesure des effets thermiques .....                       | 15    |
| 1°/ Rappels .....                                            | 15    |
| 2°/ Appareils et méthodes utilisés dans<br>cette étude ..... | 16    |
| a) Calorimètre pseudo-adiabatique .....                      | 16    |
| b) Calorimètre adiabatique .....                             | 16    |
| 3°/ Exploitation des thermogrammes .....                     | 18    |
| a) Interprétation de RIDGE .....                             | 19    |
| b) Interprétation de SCHILLER .....                          | 21    |
| 4°/ Conclusion .....                                         | 21    |
| B - Analyse de la phase liquide .....                        | 22    |
| 1°/ Méthodes d'obtention de la phase liquide .               | 23    |
| a) La filtration .....                                       | 23    |
| b) La compression .....                                      | 24    |
| 2°/ Analyse de la phase liquide .....                        | 24    |
| a) Choix d'une unité de concentration ...                    | 24    |
| b) Méthodes .....                                            | 25    |
| C - Microscopie électronique à balayage .....                | 26    |
| 1°/ Rappels .....                                            | 26    |
| 2°/ Principe de la microscopie à balayage ...                | 28    |
| 3°/ Nature et préparation des échantillons ...               | 28    |
| CHAPITRE III - Résultats et discussion .....                 | 31    |
| Première partie : Hydratation en milieu pur .....            | 33    |



Vu  
Les Membres du Jury,

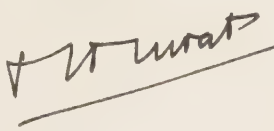
C. EYRAUD



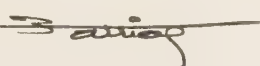
S. TEICHNER



M. MURAT



P. BARRIAC



Vu et approuvé,  
Le Directeur de l'U. E. R.  
de Chimie et Biochimie

D. GAUTHERON



Vu et accordé le permis d'imprimer  
Lyon, le 27 novembre 1972

Le Président de  
l'Université Claude Bernard,



J. BOIDIN









